

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences de
l'Université de Nancy I

pour obtenir le titre de
Docteur ès Sciences Physiques

par OLIVIER Gabriel, Maître-Assistant.

Application de la forme quantique du théorème du Viriel à l'état solide

Cas de modèles unidimensionnels et cas du lithium métallique.

Soutenue le 27 Septembre 1974, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs : M. M. FELDEN
M. E. WEISLINGER

Invité : M. C. CARABATOS



UNIVERSITE de NANCY I
FACULTE des SCIENCES

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences de
l'Université de Nancy I
pour obtenir le titre de
Docteur ès Sciences Physiques
par OLIVIER Gabriel, Maître-Assistant.

Application de la forme quantique du théorème du Viriel à l'état solide
Cas de modèles unidimensionnels et cas du lithium métallique.

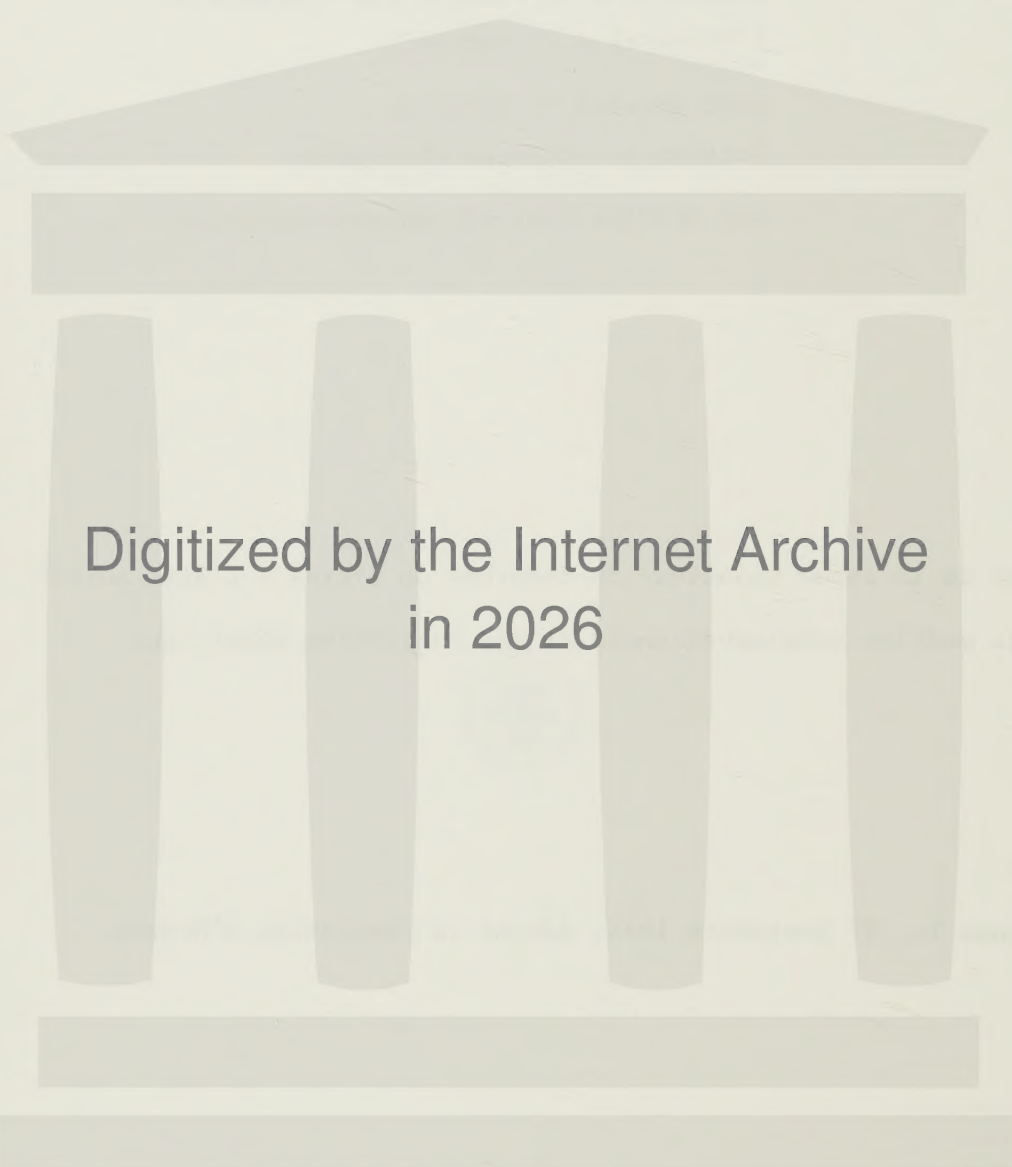
Soutenue le 27 Septembre 1974, devant la Commission d'Examen

Président : M. J. BARRIOL

Examineurs: M. M. FELDEN

M. E. WEISLINGER

Invité : M. C. CARABATOS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547402_0034

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué durant mon détachement à la Faculté des Sciences de Rabat. Monsieur le Professeur WEISLINGER, Directeur du laboratoire de Physique Quantique de Nancy m'a proposé d'étudier le théorème du viriel et de revoir en détail son application à l'état solide. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude, non seulement pour les conseils et encouragements qu'il m'a prodigués à cette occasion, mais également pour sa compréhension des problèmes que pose la recherche en coopération, et les solutions qu'il a immédiatement acceptées, ce que je ne saurais oublier.

A Monsieur le Professeur BARRIOL qui a accepté avec bienveillance la présidence de ce jury de thèse, je fais part de ma très vive et respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur CARABATOS a bien voulu s'intéresser à ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère gratitude.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur FELDEN pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur le Professeur DURAND pour son aide matérielle spontanée.

Je voudrais aussi remercier J. P. CAIRE pour la participation amicale qu'il a bien voulu apporter dans la réalisation de mes programmes de calcul.

Je ne voudrais pas non plus oublier Mademoiselle MENINI qui a eu la charge ingrate de la dactylographie de ce mémoire. Je lui sais gré du grand soin qu'elle a apporté à cette tâche.

Table des Matières

INTRODUCTION

I PARTIE

Le théorème du viriel appliqué à l'état solide

CHAPITRE I : Le théorème du viriel

- I.1 - Forme classique
- I.2 - Le théorème du viriel
- I.3 - Théorème du viriel appliqué à un système de charges en interaction coulombienne.
- I.4 - Le théorème du viriel ; forme quantique
- I.5 - Etude bibliographique critique.

CHAPITRE II : L'approximation adiabatique - L'approximation statique.

- II.1 - Approximation de Born-Oppenheimer
- II.2 - Deuxième méthode
- II.3 - Méthode des perturbations et théorème du viriel
- II.4 - Etude particulière de la dynamique des électrons.

CHAPITRE III : Introduction des conditions aux limites.

- III.1 - Calcul du terme correctif
- III.2 - Application au cas de l'approximation monoélectronique.

II PARTIE

Application à des modèles unidimensionnels

CHAPITRE IV : Le modèle de Kronig et Penney

- IV.1 - Position du problème
- IV.2 - Détermination de la fonction d'onde
- IV.3 - Application du théorème du viriel

CHAPITRE V : Le modèle de Mathieu

- V.1 - Le problème mathématique
- V.2 - Aspect physique
- V.3 - Emploi du théorème du viriel

CONCLUSIONS

III PARTIE

Modèle tridimensionnel - Cas du lithium métallique

CHAPITRE VI : Structure cristalline du lithium

- VI.1 - Réseau direct - Réseau réciproque
- VI.2 - Groupe d'espace
- VI.3 - Groupes du vecteur $\vec{k}$

CHAPITRE VII : Recherche des fonctions symétriques

- VII.1 - Méthode des opérateurs de projection
- VII.2 - Symétrisation d'une onde de type atomique
- VII.3 - Symétrisation d'une onde plane
- VII.4 - Méthode de calcul de certaines intégrales
- VII.5 - Détermination de ces fonctions ; détail des calculs

CHAPITRE VIII : La méthode O.P.W.

- VIII.1 - Position de la méthode
- VIII.2 - Détermination des coefficients $\mu_{n\ell m}$
- VIII.3 - Calcul des éléments du déterminant
- VIII.4 - Surface de Fermi et densité totale de charge

CHAPITRE IX : Calcul du terme correctif

CONCLUSIONS

Annexe I - L'approximation adiabatique

Annexe II - Fonctions de Mathieu - Calcul des nombres caractéristiques, des coefficients et du terme correctif

Annexe III - Calcul de $\mu_{n\ell m}$ et de certaines intégrales du terme correctif

Annexe IV - Développement en série du potentiel cristallin

Annexe V - Programme de calcul du terme correctif - Résultats intermédiaires.

Bibliographie

INTRODUCTION

Dans sa forme la plus simple le théorème du viriel permet une correspondance entre énergie cinétique moyenne et énergie potentielle moyenne. De cette propriété peuvent découler des simplifications pour le calcul de certaines grandeurs. Depuis quelques années un regain d'intérêt s'est manifesté pour ce théorème et son application systématique au calcul des énergies atomiques et moléculaires a permis d'affiner les résultats obtenus jusqu'alors, les méthodes utilisées restant sensiblement les mêmes.

La difficulté majeure des méthodes de calcul de bandes dans l'état solide réside dans le choix du potentiel cristallin. La détermination exacte de ce potentiel est extrêmement difficile sinon utopique. Les calculs sont en général effectués soit en employant une méthode Self-Consistante pour les réseaux cristallins assez simples, soit en employant une méthode semi-empirique basée sur un calcul de perturbation. Dans le premier cas, le potentiel d'échange non local est approché par un potentiel moyen calculé à partir de la théorie du gaz d'électrons. En fait ce potentiel d'échange est l'objet de nombreuses discussions et un accord unanime ne semble pas encore en vue car les différentes approximations peuvent conduire à des valeurs correctes pour certaines grandeurs, mais décevantes pour d'autres.

L'étude présentée ici correspond à un double but.

Il s'agit tout d'abord de dresser un bilan de la question et d'essayer de voir ce que le théorème du viriel peut amener de nouveau, ou rejeter catégoriquement lorsqu'il est appliqué à des systèmes en interaction, en gardant en mémoire le but de notre travail ; l'application à l'état solide.

Nous aborderons ensuite le cas spécifique des systèmes solides cristallins. Des modèles unidimensionnels simples serviront à tester nos résultats théoriques et permettront des comparaisons précises avec d'autres résultats obtenus ailleurs. Nous appliquerons pour terminer, ces résultats à une structure cristalline réelle, le lithium métallique. Les calculs effectués seront détaillés de façon à mettre en évidence les approximations que nous introduisons, notre idée directrice étant surtout de donner l'ordre de grandeur de la correction à apporter et non pas une valeur exacte de celle-ci.

La comparaison de cette correction avec d'autres valeurs énergétiques pour le lithium permettra de la situer, et ainsi nous serons en mesure de dire si cette valeur corrective doit être prise en considération ou pas.

- PREMIERE PARTIE -

LE THEOREME DU VIRIEL APPLIQUE

A L'ETAT SOLIDE

- CHAPITRE I -

LE THEOREME DU VIRIEL

Dans tout système dynamique isolé on peut donner une signification non seulement à l'énergie totale E , mais aussi à l'énergie potentielle V et à l'énergie cinétique T .

Pourtant en mécanique classique la hiérarchie occupée par cet ensemble de concepts n'est pas identique ; alors que l'énergie totale E d'un système isolé est une constante du mouvement, en général T et V varient au cours du temps. On peut alors, lorsque le système étudié est isolé, calculer des valeurs moyennes dans le temps de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle (valeurs moyennes notées $\bar{T}$ et $\bar{V}$).

En mécanique quantique cette moyenne est remplacée par une moyenne probabiliste, c'est-à-dire une sommation sur un espace donné.

Le viriel d'une force s'introduit dans ces mécaniques justement lorsque les différentes grandeurs dynamiques varient au cours du temps. Sa portée, bien que trop souvent sous-estimée, prend toute sa signification dans le théorème du viriel qui exprime une correspondance entre les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour des forces conservatives. Alors, particulièrement dans la physique des atomes, des molécules et des solides, l'énergie totale perd un peu de sa suprématie, et les paramètres définissant le système peuvent être déterminés à partir de ces énergies trop souvent reléguées à des rôles secondaires.

I. 1 - FORME CLASSIQUE

Le théorème du viriel fait intervenir des grandeurs dont la définition varie quelquefois avec les auteurs. Il nous a donc paru nécessaire pour la compréhension du texte de donner la signification des grandeurs qui s'introduisent dans cette relation.

Considérons un système de particules en interaction et attribuons à chacune d'elles, une masse m_j et une position $\vec{r}_j$. Nous pouvons définir pour ce système :

- une énergie cinétique $T = \frac{1}{2} \sum_j m_j v_j^2$ dépendant du référentiel.
- une énergie potentielle V_i , résultant des interactions entre les différentes parties du système, et indépendante du référentiel. Elle est attribuée en totalité au système.
- Une énergie d'interaction avec l'extérieur V_e . L'attribution de cette énergie au système est conventionnelle, car elle est en commun avec les sources extérieures qui interagissent avec le système.
- une énergie mécanique dépendant uniquement du système $E_m = T + V_i$
- une énergie totale de configuration $E_t = T + V_i + V_e$

Dans le cas particulier d'un système de particules en interaction coulombienne, et plus particulièrement lorsque le système est composé uniquement de deux sortes de particules, des électrons de masse m et de position $\vec{r}_i$ ($i = 1, \dots, N_e$) et des noyaux de masse M et de position $\vec{R}_j$ ($j = 1, \dots, N_n$) avec $N = N_e + N_n$, nombre total de particules, ces différentes définitions conduisent aux relations suivantes :

L'énergie potentielle pour ce système isolé (Système I) est égal à

$$V_i = V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}$$

avec

$$V_{nn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{1}{R_{j,k}}$$

$$V_{ne} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{1}{x_{j,k}}$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j,k} \frac{1}{r_{j,k}}$$

Son énergie totale est donc égale à

$$E_t = E_m = T + V_i$$

Nous pouvons aussi envisager le système constitué par les électrons en interaction extérieure avec les noyaux (système II). L'énergie mécanique est égale à

$$E_{em} = T_e + V_{ee}$$

différant de l'énergie totale de configuration des électrons par l'énergie d'interaction extérieure entre électrons et noyaux

$$E_{et} = T_e + V_{ee} + V_{en}$$

Dans le système III nous ne nous intéresserons qu'au système des noyaux en interaction extérieure avec les électrons. L'énergie totale de configuration est alors égale à

$$E_{nt} = T_n + V_{nn} + V_{en}$$

Lorsque ces différentes grandeurs dépendent du temps, on peut définir leur valeur moyenne par

$$\overline{F}(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} F(t) dt \quad \text{I. 1}$$

Ainsi pour un système isolé à forces conservatives, l'énergie mécanique et l'énergie totale sont constantes et par conséquent

$$\overline{E}_t = \overline{E}_m = E_m$$

Pour un système non isolé, lorsque toutes les forces sont conservatives, c'est l'énergie totale qui peut être constante (lorsque le travail des forces extérieures est égal à la variation d'énergie d'interaction extérieure), et par suite

$$\overline{E}_t = E_t$$

Pour des forces non conservatives, ces relations ne sont plus vraies ; dans le cas de forces de pression ne pourra définir que la valeur moyenne de l'énergie d'interaction. Pour pallier à ces inconvénients on peut alors introduire une notion nouvelle, celle du viriel des forces.

Dans un référentiel d'origine O, et par rapport à un point M, le viriel de la force $\vec{F}$, c'est la valeur moyenne du produit scalaire $\vec{r} \cdot \vec{F}$

$$\text{Vir}_M(\vec{F}) = \overline{\vec{r} \cdot \vec{F}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \vec{r} \cdot \vec{F} dt \quad \text{I. 2}$$

$\overline{\vec{r} \cdot \vec{F}}$ s'exprime en unité énergétique

I. 2 - LE THEOREME DU VIRIEL [28 - 43]

Considérons le système matériel isolé initial $(m_j, \vec{r}_j)$. L'équation fondamentale de la Dynamique s'écrit

$$\vec{p}_j^{\bullet} = \vec{F}_j$$

Soit G une quantité que nous définissons par

$$G = \sum_j \vec{p}_j \cdot \vec{r}_j$$

En dérivant par rapport au temps

$$\frac{dG}{dt} = \sum_j \vec{F}_j \cdot \vec{r}_j + \sum_j \vec{p}_j \cdot \vec{r}_j^{\bullet}$$

La valeur moyenne de cette expression sur une durée τ s'obtient en intégrant les deux membres pendant cette durée

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \frac{dG}{dt} dt &= \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sum_j \vec{F}_j \cdot \vec{r}_j dt + \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sum_j \vec{p}_j \cdot \dot{\vec{r}}_j dt \\ &= \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sum_j m_j \vec{r}_j \cdot \frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} dt + 2 \bar{T} \end{aligned}$$

en désignant par $\bar{T}$ la valeur moyenne de l'énergie cinétique pendant cette durée

$$\frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] = 2 \bar{T} + \sum_j \overline{\vec{r}_j \cdot \vec{F}_j} \quad \text{I.3}$$

Il convient maintenant de définir d'une façon plus précise le système qui évolue. Si les vitesses et positions des particules, dans une certaine région de l'espace, restent finies, la quantité entre crochets reste elle-même finie et, en prenant un intervalle de temps important, elle tend vers zéro. En effet si la fonction G est bornée, sa valeur moyenne s'annule et ainsi

$$\text{Vir}_0(\vec{F}) = -2 \bar{T} \quad \text{I.4}$$

Remarques :

* Considérons la relation (I.3) dans le cas de forces de type coulombien, et pour un système isolé.

$$\frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] = 2 \bar{T} + \bar{V}$$

Introduisons l'énergie totale du système $E = \bar{T} + \bar{V}$

$$\frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] = \bar{T} + E$$

Si nous supposons l'énergie totale positive, le premier membre ne peut être que positif. Par conséquent la fonction G est fonction croissante du temps et nous sommes en présence d'un système où vitesses et positions des particules ne sont pas bornées.

La quantité entre crochets n'est finie que dans le cas où les états sont liés, et cela conduit à une énergie totale négative.

* Le théorème de Koenig permet de séparer l'énergie cinétique totale du système, en une énergie cinétique liée au référentiel barycentrique et une énergie cinétique due au mouvement de ce référentiel barycentrique par rapport aux axes de références.

Le théorème du viriel pour un système isolé

$$2\overline{T} + \overline{V} = 0$$

doit-il tenir compte de l'énergie cinétique calculée dans le référentiel barycentrique ou de l'énergie cinétique totale ?

Le problème a initialement été posé par Epstein [21 - 22] . De sa démonstration il ressort que c'est l'énergie cinétique liée au référentiel barycentrique qui conduit à la bonne relation. On peut retrouver rapidement ce résultat en se basant sur la dépendance de l'énergie cinétique vis à vis du référentiel. En effet la relation [I.4] implique, comme nous l'avons vu, que le système soit dans un état dans lequel les paramètres vitesses et positions demeurent inférieurs à une certaine limite finie. Si on considère un système isolé, les seuls paramètres de position qui peuvent demeurer finis, sont ceux repérés dans le référentiel barycentrique.

Mais ces raisonnements ne tiennent pas compte du fait que l'énergie potentielle n'est définie qu'à une constante additive près. Le mouvement du barycentre de ce système isolé ne peut être qu'uniforme ou alors il est au repos. Dans ces conditions l'énergie cinétique du mouvement du centre des masses s'introduit comme une constante, et comme l'énergie potentielle n'est définie qu'à une constante additive près, nous pouvons écrire :

$$\overline{T}_{\text{tot}} = \overline{T}_G + \overline{T}'$$

$$2\overline{T}_{\text{tot}} + \overline{V} = 0$$

$$2\overline{T}' + \overline{V}' = 0$$

$$\text{et } \overline{V} - \overline{V}' = \overline{T}_G$$

Fin des remarques

De la même façon certaines restrictions peuvent imposer au mouvement des contraintes, qu'il faut prendre en considération lors du calcul des forces $\vec{F}_j$. Ainsi dans l'exemple d'un gaz enfermé dans une enceinte, il convient de distinguer dans les forces $\vec{F}_j$, les forces intérieures dues aux interactions entre les différentes particules, et d'autre part les forces de contraintes qui maintiennent ce gaz à l'intérieur du récipient, et qui peuvent être considérées comme des forces extérieures de liaison.

Le théorème du viriel découle immédiatement de la relation [I.4]

$$2\overline{T} + \overline{\sum_j \vec{r}_j \cdot \vec{F}_j} = 0 \quad \text{I.5}$$

Cette relation introduit donc dans sa forme la plus générale une correspondance entre l'énergie cinétique moyenne et la valeur moyenne du viriel des forces appliquées. Un cas particulier important se présente lorsque nous sommes en présence de forces $\vec{F}_j$ dérivant d'un potentiel ; si cette fonction potentielle est homogène et

de degré n , la relation d'Euler combinée à la relation [I-5] conduit à

$$2\overline{T} - n\overline{V} = 0 \quad \text{I.6}$$

Très souvent, et particulièrement dans les cas qui nous intéressent, ces forces d'interaction entre particules sont de type coulombien, c'est-à-dire que la fonction potentielle est de degré -1 ; alors pour un système isolé, sans contraintes, la relation du viriel prend la forme bien connue

$$2\overline{T} + \overline{V} = 0 \quad \text{I.7}$$

I. 3 - THEOREME DU VIRIEL APPLIQUE A UN SYSTEME DE CHARGES EN INTERACTION COULOMBIENNE.

Dans le cas du système I, c'est-à-dire l'ensemble du système isolé des noyaux et des électrons, cette relation conduit à

$$-2\overline{T} = \overline{V}_{nn} + \overline{V}_{ne} + \overline{V}_{ee} \quad \text{I.8}$$

et ainsi

$$\overline{E}_t = \overline{E}_m = E_t = -\overline{T}$$

$$\text{avec } \overline{T} = \overline{T}_e + \overline{T}_n$$

T_e énergie cinétique des électrons

T_n énergie cinétique des noyaux

Lorsque le système ne comprend que les électrons en présence des noyaux (système II), système alors non isolé,

$$-2\overline{T}_e = \overline{V}_{ee} - \sum_j \overline{\vec{r}_j \cdot \vec{F}_j^{\text{ext}(e,n)}} \quad \text{I.9}$$

$\vec{F}_j^{\text{ext}(e,n)}$ force d'interaction extérieure électron j - noyaux.

Enfin pour le système III non isolé (noyaux en présence des électrons)

$$-2\overline{T}_n = \overline{V}_{nn} - \sum_j \overline{\vec{r}_j \cdot \vec{F}_j^{\text{ext}(n,e)}}$$

$\vec{F}_j^{\text{ext}(n,e)}$ force d'interaction extérieure noyau j - électrons.

Remarque :

Ainsi le théorème du viriel dans le cas de systèmes non isolés (II et III) ne permet pas de trouver une égalité entre l'énergie cinétique et l'énergie totale de configuration. En effet il faut bien remarquer que les forces qui interviennent dans les relations ci-dessus sont de la forme

$$\vec{F}_j = - \sum_{i,k} \frac{1}{r_{i,k}^2} \vec{r}_o \quad \vec{r}_o \text{ module de } \vec{r}_j - \vec{r}_k$$

et la relation d'Euler ne peut s'appliquer, sauf cas particulier, à cette expression.

Pourtant du fait que les énergies cinétiques peuvent s'ajouter

$$\overline{T} = \overline{T}_e + \overline{T}_n$$

et à l'aide des relations précédentes, on démontre que

$$2\overline{T} = \overline{V}_{ee} + \overline{V}_{nn} - \sum_j \overline{\vec{r}_j \cdot \vec{F}_j^{\text{ext}(e,n)}} - \sum_j \overline{\vec{r}_j \cdot \vec{F}_j^{\text{ext}(n,e)}}$$

Pour le système isolé nous avons

$$2\overline{T} = \overline{V}_{ee} + \overline{V}_{nn} + \overline{V}_{ne}$$

Par conséquent

$$\overline{V}_{ne} = - \sum_j \overline{\vec{r}_j \cdot \vec{F}_j^{\text{ext}(e,n)}} - \sum_j \overline{\vec{r}_j \cdot \vec{F}_j^{\text{ext}(n,e)}} \quad \text{I.9}$$

Le viriel est une grandeur distributive par rapport à la force et pour des forces intérieures il est indépendant de l'origine.

$\vec{F}_j^{\text{ext}(e,n)}$ c'est la résultante des forces dues à la présence des noyaux et appliquée à l'électron j

$$\vec{F}_j^{\text{ext}(e,n)} = \sum_k \vec{f}_{jk}^{\text{ext}(e,n)}$$

Nous pouvons écrire la même chose pour $\vec{F}_j^{\text{ext}(n,e)} = \sum_k \vec{f}_{jk}^{\text{ext}(n,e)}$

et par suite le deuxième membre de [I.9] s'écrit

$$\sum_j \vec{r}_j \cdot \sum_k \vec{f}_{jk}^{\text{ext}(e,n)} + \sum_k \vec{r}_k \cdot \sum_j \vec{f}_{kj}^{\text{ext}(n,e)}$$

$$\sum_j \sum_k (\vec{r}_j \cdot \vec{f}_{jk}^{\text{ext}(e,n)} + \vec{r}_k \cdot \vec{f}_{kj}^{\text{ext}(n,e)})$$

comme $\vec{f}_{jk} + \vec{f}_{kj} = \vec{0}$

l'expression ci-dessus devient donc égale à

$$\sum_{j,k} \vec{r}_{jk} \cdot \vec{f}_{kj}^{\text{ext}(n,e)}$$

La relation d'Euler permet alors de passer à l'énergie potentielle $\overline{V}_{ne}$. Ceci montre bien que l'énergie d'interaction extérieure attribuée conventionnellement à l'un ou à l'autre des sous systèmes, conduit à la définition d'une grandeur appelée énergie totale de configuration d'un emploi malaisé. Il convient dans ce contexte de noter le rôle que peut jouer le théorème du viriel qui permet une redistribution correcte des différentes énergies.

I. 4 - FORME QUANTIQUE

Le théorème du viriel a son équivalent en mécanique quantique à condition de substituer aux valeurs moyennes par rapport au temps, des valeurs moyennes quantiques. Diverses démonstrations ont été proposées [1-15-22-24-35-46-58]. L'utilisation d'une méthode variationnelle conduit rapidement au résultat ; pourtant une partie importante pour nous échappe à l'analyse, en ce sens que les différentes liaisons passent inaperçues.

Nous reprendrons brièvement la méthode développée par Slater [22-58] . Pour un système de N particules en interaction, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} \right) + (V - \epsilon) \psi = 0 \quad \text{I.10}$$

ψ et ϵ représentant respectivement la fonction d'onde totale et l'énergie totale du système. Quelques calculs permettent d'aboutir au résultat suivant

$$\sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_i} \left[-2\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\sum_j x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j}}{\psi^*} \right] \right) \right] \right\} + \left(\sum_j x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \psi^* \psi = 0$$

En intégrant cette expression depuis zéro jusqu'à l'infini, et si la fonction d'onde s'annule à l'infini, on aboutit au résultat désiré

$$2\bar{T} + \sum_j x_j \cdot F_j = 0 \quad \text{I.11}$$

lorsque nous pouvons trouver une fonction de forces dérivant du potentiel V.

I. 5 - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE CRITIQUE

L'origine de ce théorème remonte à Clausius [83-84] qui en proposa le nom et l'annonça de la façon suivante

"La force vive moyenne du système est égale à son viriel".

Villarceau redémontrait ce théorème [126] et en donnait une interprétation qui devait entraîner quelques discussions. Actuellement l'utilisation de ce théorème a pris une extension considérable, surtout ces dernières années et son application est courante dans les systèmes atomiques ou moléculaires.

Nous nous proposons dans ce paragraphe de faire un bilan non exhaustif concernant ce théorème et d'étudier quelques articles qui nous paraissent intéressants ou importants compte tenu des idées qu'ils introduisent ou des prolongements qu'ils peuvent entraîner.

De nombreux articles concernent comme il se doit la mécanique ou la thermodynamique [21-28-35-43-72-83-84-126]. Alors que la méthode la plus commune pour démontrer ce théorème en Mécanique Classique, utilise un calcul de valeur moyenne sur le temps, en Mécanique Quantique, on peut y arriver très simplement en utilisant un changement d'échelle sur les coordonnées [1-35-46-92-94-102-114-121], la méthode variationnelle permettant alors d'adapter les fonctions d'onde à la réalité du système, conduisant par là même à une énergie totale minimale.

Dans la méthode des perturbations [15-36-80], le théorème du viriel peut intervenir pour tenir compte de certaines interactions comme les couplages spin-spin, spin-orbite, ou permet de comprendre certains aspects de la théorie des perturbations qui fait que, pour un potentiel perturbateur ΔV , la répartition entre énergie cinétique et énergie potentielle est inexacte au premier ordre, seule la variation d'énergie totale étant correctement représentée.

Le théorème du Hellmann-Feynman apparaît souvent parallèlement au théorème du viriel [64-90-123], car ces deux théorèmes constituent certainement des éléments de choix pouvant être utilisés en physique moléculaire et du solide.

Théoriquement les résultats obtenus par application de ces théorèmes devraient être rigoureux dans la mesure évidemment où les fonctions d'onde seraient constituées par des fonctions de base exactes. Malheureusement de telles fonctions n'existent pas et il est souhaitable de déterminer un critère de référence permettant de tester les résultats obtenus pour différents paramètres. Le théorème du viriel s'introduit alors naturellement.

Dans cette ligne de recherche, les effets de l'approximation de Born-Oppenheimer peuvent être aussi analysés [20-34-49-78-85-93] permettant une estimation des forces de contrainte qui s'exercent sur les noyaux.

Présenté plus rapidement le théorème du viriel peut être utilisé dans des directions beaucoup plus spécialisées telles que dans l'étude des plasma [100, 101],

de la viscosité et de la friction [19-112], des collisions [92-108] et en microphysique [77].

Dans le cas des forces de pression (intérieures ou extérieures) le théorème du viriel s'introduit aisément, et comme il prend en compte aussi bien les forces intérieures que les forces extérieures, il permet la détermination de certains paramètres définissant le système. [3-58-80-117-119]. L'article de Ross [119] en particulier permet de choisir la valeur du potentiel d'échange. Ces potentiels d'échange et de corrélation font par ailleurs l'objet de nombreux articles et le théorème du viriel sert alors d'élément comparateur permettant de tester la validité des approximations qui sont introduites [47-54-57-64-76-103-107-119-122]. Cet aspect du problème nous paraît important et nous essayerons d'analyser succinctement les diverses approches en donnant notre point de vue.

Il faut dès le départ mettre en évidence la relation étroite qui existe entre le théorème du viriel et le principe variationnel. Ce théorème ne peut conduire qu'à des résultats valables lorsqu'il est appliqué à des systèmes dans lesquels les équations aux valeurs propres monoélectroniques ont été déduites de l'expression de l'énergie totale en utilisant ce même principe variationnel.

Dans un article récent, Slater [64] voulant sans doute clore le débat, présente une démonstration générale du théorème du viriel (et de Hellmann-Feynman). Il part d'un hamiltonien monoélectronique dérivé de la méthode X_α , c'est-à-dire que l'énergie d'échange est remplacée par une valeur définie à partir de la densité locale de charge et affectée d'un coefficient α , ce coefficient pouvant d'ailleurs être variable pour certains auteurs selon la couche plus ou moins profonde de l'atome.

La démonstration de Slater paraît donc naturelle et il est normal de retrouver le théorème du viriel vérifié pour cette forme particulière de l'énergie d'échange, à condition bien entendu que le coefficient α reste constant.

Nous utiliserons encore l'article de Slater [64] pour faire une remarque concernant la représentation des différentes énergies cinétique, potentielle, totale en fonction de la distance inter-atomique R [fig 1 de l'article].

Remarquons tout d'abord que ce sont les différences énergétiques par rapport à l'énergie des atomes infiniment éloignés qui sont représentées ; or le théorème du viriel n'est vérifié graphiquement que pour la valeur absolue de ces énergies. En fait, nous pouvons écrire le théorème du viriel dans les deux cas extrêmes correspondant à la position d'équilibre R_0 et aux atomes infiniment éloignés

$$E_{R_0} = - T_{R_0}$$

$$E_\infty = - T_\infty$$

et par suite

$$E_{R_0} - E_{\infty} = - (T_{R_0} - T_{\infty}) \quad \text{I.12}$$

Nous voyons donc qu'un décalage des énergies égal à l'énergie correspondant à des atomes infiniment éloignés ne modifie pas la position de la valeur R_0 vérifiant graphiquement le théorème du viriel.

Nous trouvons encore le théorème du viriel en relation avec les problèmes de conditions aux limites [18-58]. En particulier une application du théorème du viriel concerne le gaz homogène d'électrons en interaction avec une densité de charge uniforme et positive, avec des conditions aux limites. Le théorème prend alors la forme suivante

$$2\langle T \rangle = \left\langle \left(\sum_i r_i \frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \right) V \right\rangle + \sum_j \lambda_j \frac{\partial E}{\partial \lambda_j} = \langle \psi | (H-E) | \phi \rangle \quad \text{I.13}$$

avec

$$\phi(r, \lambda_j) = \left(\sum_i r_i \frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_j \lambda_j \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \right) \psi(r, \lambda_j)$$

λ_j définissant l'un des paramètres du système.

La démonstration utilise l'opérateur associé à G

$$G = \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i$$

dans la représentation de Heisenberg.

On peut remarquer que G n'est pas hermitique. En introduisant l'opérateur hermitique

$$\hat{G}' = \frac{1}{2} (\hat{G} + \hat{G}^+)$$

nous avons, puisque

$$[\vec{p}_i, \vec{r}_i] = i \hbar$$

$$\hat{G}^+ = \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i = \hat{G} + 3 N i \hbar$$

d'où

$$\hat{G}' = \hat{G} + \frac{3}{2} N i \hbar$$

donc ne diffère de G que d'une constante qui commute avec H.

De la relation [I.13] peuvent alors se déduire les trois relations essentielles

- Pour un système d'électrons et de noyaux maintenus immobiles

$$2\bar{T} + \bar{V} + \sum_n R_n \frac{dE}{dR_n} = 0 \quad \text{I.14}$$

Le dernier terme représente le viriel des contraintes nécessaires pour maintenir fixes ces noyaux

- Pour un système enfermé à l'intérieur d'une enceinte cubique de côté a, la contrainte introduite dans ce cas apparaît dans la fonction d'onde

$$\psi(\vec{r}, \vec{a}) = 0$$

et le théorème du viriel s'écrit alors

$$2\bar{T} + \bar{V} + a \frac{\partial E}{\partial a} = 0 \quad \text{I.15}$$

- Pour un système de N électrons en interaction avec une densité de charge uniforme et positive $\rho = e \frac{N}{\Omega}$, la relation prend la forme suivante

$$2\bar{T} + \bar{V} + r_s \frac{dE}{dr_s} = \langle \psi | (H-E) | \psi \rangle \quad \text{I.16}$$

avec $\left(\frac{4\pi}{3}\right) a_0^3 r_s^3 = \frac{\Omega}{N}$

c'est-à-dire que r_s est le rayon de la sphère contenant un électron en prenant comme unité le rayon de Bohr $a_0 = \hbar^2/me^2$

Dans le cas où le système n'est soumis à aucune contrainte, le membre de droite s'annule car la fonction s'annule elle-même lorsque l'une des variables tend vers l'infini.

Lorsque des conditions cycliques sont introduites

$$\psi(\vec{r}, \vec{a}) = \psi(\vec{r} + \vec{a}_i, \vec{a})$$

le membre de droite s'annule également conduisant à la relation

$$2\bar{T} + \bar{V} + r_s \frac{dE}{dr_s} = 0$$

Nous ne terminerons pas sans signaler les extensions relativistes [1-72-77-91-118] et hyperviriel [11-19-21-33-72-82-86-87-89-95-99-106-108].

Pour ces relations hyperviriel nous considérons un opérateur de position et de quantité de mouvement W, hermitique, quelconque et indépendant du temps. Si H est un hamiltonien, ϕ_1 et ϕ_2 deux fonctions propres de cet hamiltonien, on peut écrire

$$\begin{aligned} \langle \phi_1, [H, W] \phi_2 \rangle &= \langle \phi_1, H, W, \phi_2 \rangle - \langle \phi_1, WH\phi_2 \rangle \\ &= \langle H \phi_1, W \phi_2 \rangle - \langle \phi_1, WH\phi_2 \rangle \end{aligned}$$

Nous avons d'autre part

$$H\phi_1 = E_1 \phi_1$$

$$H\phi_2 = E_2 \phi_2$$

et ainsi

$$\langle \phi_1, [H, W] \phi_2 \rangle = (E_1 - E_2) \langle \phi_1, W \phi_2 \rangle \quad \text{I.17}$$

constituant une relation hyperviriel non diagonale.

Si nous posons $\phi_1 = \phi_2$ la relation devient

$$\langle \phi_1, [H, W] \phi_1 \rangle = 0 \quad \text{I.18}$$

Nous pouvons prendre pour opérateur W

$$W = \frac{1}{2} \sum \vec{r}_i \cdot \vec{p}_i + \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i$$

la relation conduit alors au théorème du viriel.

- CHAPITRE II -

L'APPROXIMATION ADIABATIQUE

La complexité des interactions entre les différents constituants d'une molécule ou d'un solide fait que diverses approches ont été tentées pour donner une représentation, sinon rigoureuse, du moins valable, des différentes grandeurs nécessaires, à la compréhension des phénomènes physiques. En Mécanique Quantique, la fonction d'onde est un élément d'appréciation de la connaissance plus ou moins achevée du problème. Cette fonction d'onde repose essentiellement sur une approximation, l'approximation adiabatique dont une forme simplifiée est due à Born-Oppenheimer. Cette méthode, employée pour les molécules et les solides, permet d'arriver à des résultats corrects pour certaines grandeurs.

Nous allons essayer d'analyser les différentes approches qui ont été proposées, et étudier leur comportement vis à vis du théorème du viriel qui reste un élément sûr d'appréciation.

Reprenons l'hamiltonien du système complet comprenant noyaux et électrons

$$\mathcal{H} = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_j + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(X_j, x_i) \quad \text{II.1}$$

Les indices i et j correspondent respectivement aux noyaux et aux électrons. Ainsi X_j représente la position du noyau j et x_i celle de l'électron i .

L'énergie cinétique des noyaux est considérée comme un terme petit vis à vis des autres, et pourra éventuellement être pris comme un élément perturbateur.

II. 1 - APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER (10-60)

Considérons l'hamiltonien H_e comprenant les deux derniers termes de $\mathcal{H}$.

$$H_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \right) \quad \text{II.2}$$

Les fonctions propres $\phi(X_j, x_i)$ de cet opérateur conduisent aux valeurs propres E , dépendant des paramètres X_j .

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \phi(X_j, x_i) + V(X_j, x_i) \phi(X_j, x_i) \right) = E(X_j) \phi(X_j, x_i) \quad \text{II.3}$$

Ainsi E est l'énergie moyenne des électrons et des noyaux, ces noyaux étant supposés fixes. V est l'opérateur représentant l'énergie potentielle du système complet, c'est-à-dire l'interaction électrostatique entre tous couples de particules.

En appliquant la relation de Hellmann-Feynman

$$\frac{\partial E}{\partial X_j}(X_j) = \frac{\partial \overline{V}}{\partial X_j} = \int_{\tau} \phi^* \frac{\partial V}{\partial X_j} \phi d\tau \quad \text{II.4}$$

on relie la variation de l'énergie totale $E(X_j)$ pour un réseau figé, à la variation de l'énergie potentielle moyenne pour un déplacement des noyaux. Cette relation permet d'introduire la force moyenne agissant sur le noyau j .

$$F_j = - \frac{\partial E(X_j)}{\partial X_j} \quad \text{II.5}$$

de telle sorte que l'énergie potentielle moyenne pour l'étude dynamique des noyaux est $E(X_j)$. De cette façon, l'équation de Schrödinger

$$\sum_j \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_j \theta(X_j) + E(X_j) \theta(X_j) \right) = \tilde{\xi}_0 \theta(X_j) \quad \text{II.6}$$

correspond au mouvement des noyaux dans le système.

Born et Oppenheimer proposèrent une fonction d'onde totale

$$\psi_0(X_j, x_i) = \phi(X_j, x_i) \theta(X_j) \quad \text{II.7}$$

auquel cas la valeur de l'énergie $\tilde{\xi}_0$ est supposée être proche de la valeur réelle ξ qui serait obtenue à partir de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ et des solutions $\psi(X_j, x_i)$. En portant la fonction d'onde (II.7) dans l'équation (II.1), on voit apparaître en effet, un terme supplémentaire

$$- \sum_j \frac{\hbar^2}{2M} \left(2 \frac{\partial \phi}{\partial X_j} \frac{\partial \theta}{\partial X_j} + \theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial X_j^2} \right)$$

Le terme est petit, de l'ordre de grandeur du rapport des masses électron-noyau, et en général négligé dans l'étude des énergies électroniques.

Dans cette approximation on suppose aussi, du fait que les noyaux sont fixes, que le déplacement des électrons se fait par rapport aux noyaux ; on étudie le mouvement des électrons par rapport aux noyaux. C'est une approximation statique.

Le théorème du viriel nous permet d'écrire, en considérant les différents systèmes comme précédemment

.. Système I (système complet isolé)

$$\mathcal{E} = \langle \psi | T_N + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} | \psi \rangle$$

et par suite

$$\mathcal{E} = - (\langle \psi | T_N | \psi \rangle + \langle \psi | T_e | \psi \rangle)$$

$$\mathcal{E} = - \bar{T}_N - \bar{T}_e$$

Système II (système correspondant à l'hamiltonien H_e)

$$\bar{E} = \langle \phi | H_e | \phi \rangle$$

Dans l'hamiltonien H_e , intervient le terme d'interaction coulombienne entre les différents noyaux. L'énergie E est l'énergie totale pour une distribution gelée de noyaux. Mais, pour maintenir fixe le noyau il faut lui appliquer des forces qui sont considérées pour le système ci-dessus défini comme des forces extérieures. Par suite

$$E \neq - \bar{T}_e$$

Nous pouvons décomposer le viriel des forces, en un viriel des forces intérieures, et un viriel des forces extérieures. Lorsque les forces intérieures dérivent d'un potentiel V coulombien homogène (degré -1), on écrira

$$2\bar{T}_e + \bar{V} + \sum_j \overline{X_j F_{j\text{ext}}} = 0$$

Le théorème de Hellmann Feynman nous permet de préciser la valeur de cette force extérieure. D'une façon indirecte, sur chacun des noyaux agit une force égale à $-\frac{\partial E}{\partial X_j}$. Il faut donc la présence d'une force extérieure $\frac{\partial E}{\partial X_j}$ pour maintenir chaque noyau immobile. Ainsi la relation s'écrit

$$2\bar{T}_e + \bar{V} + \sum_j \overline{X_j \frac{\partial E}{\partial X_j}} = 0 \quad \text{II.8}$$

C'est l'expression bien connue du théorème du viriel de Slater.

- Système III correspondant à l'hamiltonien

$$H_N = T_N + E(X_j)$$

L'énergie de vibration des noyaux s'écrit donc pour cette approximation

$$\langle \theta | H_N | \theta \rangle = \bar{T}_N + \langle \theta | \bar{E} | \theta \rangle$$

Si la fonction d'onde $\phi(X_j, x_i)$ est fonction propre de l'opérateur H_e , nous avons vu que la force qui s'exerçait effectivement sur le noyau j était $F_j = \frac{\partial E(X_j)}{\partial X_j}$. Le viriel de cette force est $\langle \theta | X_j \frac{\partial E}{\partial X_j} | \theta \rangle$. Nous ne pouvons qu'écrire

$$2\overline{T_N} + \sum_j \overline{X_j \frac{\partial E}{\partial X_j}} = 0 \quad \text{II.9}$$

DEUXIEME METHODE [23]

L'hamiltonien total du système peut être séparé en deux parties

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_N \quad \text{II.10}$$

avec

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ee} + V_{en} \\ \mathcal{H}_N &= - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_j + V_{nn} \end{aligned}$$

L'hamiltonien $\mathcal{H}_e$ correspond au système des électrons en interaction extérieure avec les noyaux. $\mathcal{H}_N$ ne correspond pas au système des noyaux en interaction extérieure avec les électrons car il manque le terme d'interaction extérieure V_{eN} . On admet toujours qu'une fonction représentant correctement les différents états peut s'écrire

$$\psi = \psi_e \cdot \psi_N$$

C'est-à-dire que l'énergie totale

$$\mathcal{H} \psi_e \psi_N = E_0 \psi_e \psi_N$$

est une valeur proche de la valeur réelle donnée par

$$\mathcal{H} \psi = E \psi$$

Le théorème du viriel permet de préciser d'une façon quantitative certains aspects de cette approximation

- Pour le système complet isolé

$$E = \overline{T'_N} + \overline{T'_e} + \overline{V'_{ee}} + \overline{V'_{eN}} + \overline{V'_{NN}}$$

et par suite, comme toutes les interactions sont intérieures

$$E = - (\overline{T'_N} + \overline{T'_e})$$

lorsqu'on emploie comme fonction propre ψ .

- Pour le système comprenant les électrons en présence des noyaux, nous écrirons l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$$

avec comme valeur propre

$$E_e = \bar{T}_e + \bar{V}_{ee} + \bar{V}_{eN}$$

d'où

$$2\bar{T}_e + \bar{V}_{ee} - \sum_i \langle \mathbf{x}_i | \frac{\partial V_{eN}}{\partial \mathbf{x}_i} \rangle = 0$$

car $\bar{V}_{eN}$ correspond à une interaction extérieure entre les électrons i et les noyaux j . Comme c'est encore une interaction coulombienne

$$E_e = -\bar{T}_e \quad \text{II.11}$$

- L'hamiltonien $\mathcal{H}_N$ n'est pas l'hamiltonien du système de noyaux. Mais si l'approximation est justifiée $\mathcal{H}_N + E_e$ représente l'hamiltonien pour le système des noyaux, E_e étant alors une partie de l'énergie potentielle de configuration des noyaux. Ainsi

$$(\mathcal{H}_N + E_e) \psi_N = E_o \psi_N$$

et par suite

$$E_o = \bar{T}_N + \bar{V}_{NN} + \langle \psi_N | \bar{E}_e | \psi_N \rangle$$

correspond à l'énergie moyenne des noyaux. C'est dire que

$$E_o = \bar{T}_N + \bar{V}_{NN} + \langle \psi_N | \bar{T}_e + \bar{V}_{ee} + \bar{V}_{eN} | \psi_N \rangle \quad \text{II.12}$$

Le terme entre parenthèse joue donc le rôle d'une énergie d'interaction extérieure pour la dynamique des noyaux.

Le théorème du viriel fournit alors

$$2\bar{T}_N + \bar{V}_{NN} - \sum_j \langle \mathbf{x}_j | \frac{\partial E'}{\partial \mathbf{x}_j} \rangle_N = 0 \quad \text{II.13}$$

avec $E' = \langle \psi_N | \bar{E}_e | \psi_N \rangle$

L'énergie totale s'écrit

$$E_{\text{tot}} = -\bar{T}_N - \bar{T}_e$$

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_o - \langle \psi_N | E_e | \psi_N \rangle - \sum_j \langle \psi_N | \mathbf{x}_j | \frac{\partial E'}{\partial \mathbf{x}_j} | \psi_N \rangle \quad \text{II.14}$$

L'énergie totale n'est évidemment pas la somme des énergies des électrons et des noyaux. Cela est dû à la coupure arbitraire de l'hamiltonien, et à l'ambiguïté concernant l'attribution de l'énergie d'interaction extérieure. Nous savons que le théorème du viriel permet de remédier à cette lacune, et redonne une forme correcte à l'énergie totale.

Nous pouvons maintenant essayer de comparer les deux processus de décomposition, et étudier la part d'arbitraire inhérent à la cassure de l'hamiltonien.

Dans la première méthode l'énergie cinétique des noyaux est certainement petite, mais surement non négligeable. Si l'hamiltonien H_e est traité comme hamiltonien total du système pour une configuration nucléaire immobile (car il comporte le terme d'interaction noyaux-noyaux), la relation

$$2\overline{T}_e + \overline{V} + \sum_j \overline{X_j} \frac{\partial E}{\partial \overline{X_j}} = 0$$

est correcte.

Pour le modèle réel, l'hamiltonien H_e , ne peut pas être considéré comme hamiltonien du sous-système des électrons en présence des noyaux, car il contient le terme V_{NN} et par suite le théorème du viriel ne peut pas être appliqué.

Dans la deuxième méthode la coupure paraît mieux adaptée. Dans le sous système des électrons on peut appliquer le théorème du viriel. Bien que l'opérateur négligé dans les deux méthodes soit exactement le même, il n'est pas du tout certain que les approximations soient du même ordre de grandeur, car les fonctions d'onde sont différentes.

La finalité de l'étude c'est l'approximation monoélectronique qui décrit le comportement d'un électron dans le cristal ; la méthode employée est une méthode variationnelle qui rend minimale la valeur de l'énergie totale. Cette façon de procéder est bien évidemment à rejeter pour la seconde méthode, car l'énergie correspondant à l'opérateur $\mathcal{H}_e$ ne présente pas de minimum s'identifiant avec celui du système complet. Pourtant même dans la première méthode le minimum énergétique n'est pas absolument identique à celui du cristal car on a négligé l'énergie cinétique des noyaux.

II. 3 - METHODE DES PERTURBATIONS ET THEROEME DU VIRIEL

Born et Huang [9] (voir Annexe I) ont appliqué une méthode de perturbation à l'étude de la séparation du mouvement des électrons et des noyaux. Cette approximation repose sur un développement en fonction des puissances de μ ($\mu^4 = \frac{m}{M}$, rapport entre la masse de l'électron et celle du noyau) de l'hamiltonien, de l'énergie et de la fonction d'onde.

L'approximation adiabatique s'introduit alors comme un cas particulier de cette méthode. Nous allons développer ici une méthode permettant, grâce au théorème du viriel, d'étudier les répartitions énergétiques suivant les différents ordres de l'approximation.

L'hamiltonien du système s'écrit

$$H = H_0 + \mu^4 H_1$$

$$H_1 = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \dot{\overline{X_j}}^2}$$

avec comme fonction propre et valeur propre

$$\psi = \sum_m \mu^m \psi_n^{(m)}$$

$$E = \sum_m \mu^m E_n^{(m)}$$

II.15

D'où l'équation de Schrödinger suivante

$$[H_0 + \mu^4 H_1] \sum_m \mu^m \psi_n^{(m)} = \sum_{m,\ell} \mu^{m+\ell} E_m^{(\ell)} \psi_n^{(m)}$$

II.16

La partie H_0 ne comportant pas l'énergie cinétique des noyaux est elle-même développée

$$H_0 = \sum_m \mu^m H_0^{(m)}$$

et

$$\mu^4 H_1 = \mu^2 H_1^{(2)}$$

La valeur moyenne de l'énergie vaut

$$E(\mu) = \int_{\tau} \psi^*(\mu) [H_0 + \mu^2 H_1^{(2)}] \psi(\mu) d\tau$$

d'où nous tirons

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mu} = & \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \mu} [H_0 + \mu^2 H_1^{(2)}] \psi d\tau + \int \psi^* [H_0 + \mu^2 H_1^{(2)}] \frac{\partial \psi}{\partial \mu} d\tau \\ & + \int \psi^* \frac{\partial H_0}{\partial \mu} \psi d\tau + 2\mu \int \psi^* H_1^{(2)} \psi d\tau \end{aligned}$$

Si nous supposons que la fonction ψ est normée, et comme $H\psi = E\psi$, on en déduit que les deux premiers termes s'annulent. Il vient donc

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \int \psi^* \sum_m m \mu^{m-1} H_0^{(m)} \psi d\tau + 2\mu \int \psi^* H_1^{(2)} \psi d\tau$$

Comme

$$\bar{T}_N = \mu^2 \int \psi^* H_1^{(2)} \psi d\tau$$

$$\overline{\sum_m m \mu^{m-1} E_n^{(m)}} = \int \psi^* \sum_m m \mu^{m-1} H_0^{(m)} \psi d\tau + \frac{2}{\mu} \bar{T}_N$$

$$T_N = \frac{1}{2} \left[\overline{\sum_m m \mu^m E_n^{(m)}} - \overline{\sum_m m \mu^m H_0^{(m)}} \right]$$

Le théorème du viriel nous permet d'écrire

$$E = -\bar{T}_e - \bar{T}_N = \frac{\bar{V}}{e}$$

$$\text{par suite } \bar{T}_e = \frac{1}{2} \left[\overline{\sum_m m \mu^m H_0^{(m)}} - \overline{\sum_{(m+2)} m \mu^m E_n^{(m)}} \right]$$

$$\bar{V} = 2 \overline{\sum_m m \mu^m E_n^{(m)}}$$

L'application du théorème du viriel à la méthode des perturbations, avec un terme perturbateur dépendant du paramètre du développement, conduit aux relations suivantes, quel que soit l'ordre de la résolution.

$$\bar{T}_N = \frac{1}{2} \left\{ \overline{\sum_m m \mu^m E_n^{(m)}} - \overline{\sum_m m \mu^m H_0^{(m)}} \right\} \quad \text{II.16}$$

$$\bar{T}_e = \frac{1}{2} \left\{ \overline{\sum_m m \mu^m H_0^{(m)}} - \overline{\sum_{(m+2)} m \mu^m E_n^{(m)}} \right\} \quad \text{II.17}$$

$$\bar{V} = 2 \overline{\sum_m m \mu^m E_n^{(m)}} \quad \text{II.18}$$

Dans le cas d'une stricte application de la méthode des perturbations, nous aboutissons suivant l'ordre de la perturbation, aux relations suivantes, compte tenu du fait que $E_n^{(1)} = 0$ (voir Annexe I).

- ordre zéro

$$\begin{aligned}\overline{T}_{No} &= 0 \\ \overline{T}_{eo} &= - E_n^{(0)} \\ \overline{V}_o &= 2 E_n^{(0)} \\ E_o &= E_n^{(0)}\end{aligned}$$

- premier ordre

$$\begin{aligned}\overline{T}_{N1} &= - \frac{1}{2} \mu H_o^{(1)} \\ \overline{T}_{e1} &= \frac{1}{2} \mu H_o^{(1)} - E_n^{(0)} \\ \overline{V}_1 &= 2 E_n^{(0)} \\ E_1 &= E_n^{(0)}\end{aligned}$$

- Deuxième ordre

$$\begin{aligned}\overline{T}_{N2} &= \frac{1}{2} \{ - \mu H_o^{(1)} - 2 \mu^2 H_o^{(2)} + 2 \mu^2 E_n^{(2)} \} \\ \overline{T}_{e2} &= \frac{1}{2} \{ \mu H_o^{(1)} + 2 \mu^2 H_o^{(2)} - 4 \mu^2 E_n^{(2)} - 2 E_n^{(0)} \} \\ \overline{V}_2 &= 2(E_n^{(0)} + \mu^2 E_n^{(2)}) \\ E_2 &= E_n^{(0)} + \mu^2 E_n^{(2)}\end{aligned}$$

Ces différentes valeurs vont nous permettre d'interpréter la répartition des énergies pour ces différents ordres de l'approximation.

Pour l'approximation d'ordre zéro, les noyaux sont au repos et l'énergie totale ne provient que de la combinaison entre énergie cinétique des électrons et énergie potentielle totale.

Lorsque nous passons à l'ordre suivant, il y a une sorte d'échange d'énergie cinétique entre les électrons et les noyaux. Ceux-ci acquièrent une énergie $\frac{\mu}{2} H_o^{(1)}$ au détriment des électrons, l'énergie totale restant la même. C'est-à-dire que la mise en vibration du réseau entraîne une diminution de l'énergie cinétique des électrons.

Pour tous les ordres de l'approximation nous retrouvons dans $\overline{T}_e$ et $\overline{T}_N$ des termes identiques, mais de signes opposés, qui s'éliminent pour le calcul de l'énergie cinétique totale.

Ainsi lorsque nous négligeons l'énergie cinétique des noyaux, globalement nous sous-estimons la valeur de l'énergie cinétique totale, ce qui paraît évident.

Dans l'approximation de Born Oppenheimer l'énergie cinétique des noyaux est négligée et la fonction d'onde totale est plus simple que celle donnée dans le cas de l'approximation adiabatique vue en annexe. En effet, elle est donnée sous forme d'un produit de fonctions à l'ordre zéro.

Supposons connues les fonctions d'onde totales pour l'hamiltonien perturbé H , et pour l'hamiltonien non perturbé H_o ; soient ψ et ψ_o ces fonctions d'onde.

$$H = H_o + T_N$$

Nous pouvons écrire les relations suivantes

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | H_0 + T_N | \psi_0 \rangle &= E_0 + \langle \psi_0 | T_N | \psi_0 \rangle \geq E \\ \langle \psi | H_0 | \psi \rangle &= E - \langle \psi | T_N | \psi \rangle \geq E_0 \end{aligned}$$

et par suite

$$\begin{aligned} \langle \psi | T_N | \psi \rangle &\leq E - E_0 \leq \langle \psi_0 | T_N | \psi_0 \rangle \\ \bar{T}_N &\leq E - E_0 \leq \bar{T}'_N \end{aligned}$$

Comme l'énergie cinétique est nécessairement positive

$$\begin{aligned} E_0 &\leq E \\ \text{et comme } \bar{T}_e &< -E \quad \text{puisque} \quad \bar{T}_e = -E - \bar{T}_N \\ -E_0 &\geq -E > \bar{T}_e \end{aligned}$$

II.19

C'est dire que l'écart s'est encore accru.

Ainsi du fait de l'emploi d'une fonction d'onde inadéquat, et de l'omission de l'énergie cinétique des noyaux, l'application du théorème du viriel semble devenir problématique.

4 - ETUDE PARTICULIERE DE LA DYNAMIQUE DES ELECTRONS

Dans le cas de l'approximation de Born Oppenheimer, et compte tenu des remarques déjà faites, un système d'atomes ou de molécules vérifie la forme (II.8) du théorème du viriel. On peut la remener à la forme

$$2 \bar{T} + \bar{V} = 0 \quad \text{II.20}$$

dans deux cas seulement, à savoir, lorsque les particules sont infiniment éloignées les unes des autres, auquel cas la force extérieure est nulle, ou lorsque le système est dans une position telle que les noyaux soient naturellement au repos, à la distance X_0 correspondant au minimum de la fonction $E(X_j)$.

Considérons les deux systèmes suivants ; un ensemble de N atomes infiniment séparés les uns des autres, et ces mêmes atomes réunis pour former un cristal.

Appelons E_{at} , $\bar{T}_{at}$, $\bar{V}_{at}$, les énergies totale, cinétique et potentielle des atomes infiniment éloignés, E_{ep} , $\bar{T}_{ep}$, $\bar{V}_{ep}$ ces mêmes grandeurs dans le cas d'un cristal constitué par ces mêmes atomes. La diminution d'énergie résultant du passage de l'état libre à l'état cristallin entraîne, compte tenu du théorème du viriel qui s'applique parfaitement dans ces deux cas extrêmes

$$\begin{aligned} E_{at} &> E_{ep} \\ \bar{T}_{ep} &> \bar{T}_{at} \\ \bar{V}_{at} &> \bar{V}_{ep} \end{aligned}$$

Ces résultats sont donnés par Slater [60] , le changement d'état s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique et d'une diminution de l'énergie potentielle. Ces résultats sont par contre, en désaccord avec ceux que l'on trouve dans Peierls [52] . Il est affirmé que l'énergie cinétique décroît, cette décroissance étant due à l'étalement de la fonction d'onde des électrons qui peuvent empiéter sur des atomes voisins.

On peut étudier de plus près les variations de l'énergie totale, cinétique et potentielle du système lorsqu'on rapproche ses constituants. On peut se reporter à l'article de Slater [64] déjà analysé dans le chapitre précédent.

Il est naturel lorsqu'on a abordé ce point, d'enchaîner sur l'énergie cohésive.

Par définition, elle est égale à la différence énergétique prise par l'ensemble des N atomes lorsqu'ils sont infiniment éloignés les uns des autres, et ces mêmes atomes lorsqu'ils constituent le système cristallin [25] . Elle est donc égale à [53].

$$E_c = E_{at} - E_{e\rho}$$

Et comme le théorème du viriel s'applique dans les deux cas, on en déduit qu'elle est aussi égale à

$$E_c = \bar{T}_{e\rho} - \bar{T}_{at}$$

- CHAPITRE III -

INTRODUCTION DES CONDITIONS AUX LIMITES

L'approximation de Born Oppenheimer permet de diviser le problème en deux parties. Etude du mouvement des électrons dans le champ des noyaux maintenus immobiles, ces électrons possédant pour la configuration statique donnée une énergie totale E , et ensuite étude du mouvement des noyaux en prenant comme énergie potentielle, la valeur de l'énergie totale E précédente.

Cette description suppose l'existence de cristaux de longueur infinie. La réalité impose l'introduction de conditions aux limites pour la fonction d'onde, ces conditions étant celles de Born Von Karman.

III. 1 - CALCUL DU TERME CORRECTIF AU THEOREME DU VIRIEL

1) Fonction d'onde du système complet

Nous nous intéressons à la dynamique des électrons, les noyaux étant fixes dans des positions χ_e correspondant à leur position idéale au repos dans le cristal. L'hamiltonien du système dans l'approximation de Born Oppenheimer s'écrit :

$$H_e = \sum_i -\Delta_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\ell,m} \frac{Z_\ell Z_m}{R_\ell - R_m} - \sum_{\ell,i} \frac{Z_e}{R_\ell - r_i} \quad \text{III.1}$$

L'énergie étant exprimée alors en Rydberg, l'unité de longueur étant l'unité atomique.

D'une façon formelle, nous pouvons écrire la fonction d'onde totale ϕ multi-électronique de la façon suivante [56]

$$\phi = \chi_{\vec{k}_1 \dots \vec{k}_n}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) e^{2\pi i (\sum_i \vec{k}_i \cdot \vec{r}_i)} \quad \text{III.2}$$

$\vec{r}_i$ représentant la position de l'électron i , et $\chi_{\vec{k}_1 \dots \vec{k}_n}$ étant une fonction périodique pour toute translation élémentaire qui laisse la réseau identique à lui-même. Le modèle réel du cristal étant nécessairement de dimensions finies, nous devons délimiter une portion de matière ayant des surfaces de séparation avec le milieu extérieur. La fonction d'onde s'annule donc aux extrémités du cristal. Deux possibilités s'offrent à nous ; nous pouvons théoriquement construire une fonction d'onde s'annulant aux limites du cristal, et déterminer ainsi les états stationnaires. Cela n'est réalisable que pour des cas extrêmement simples, comme celui de la particule dans une boîte par exemple.

Lorsqu'on prend un système électronique comprenant de nombreuses particules, cela est assez utopique dans la mesure où il faudrait tenir compte des réflexions multiples sur les zones frontalières. L'artifice est alors d'introduire des conditions dites cycliques ; on considère un milieu infini et on impose à la solution de l'équation de Schrödinger d'être périodique, la période correspondant aux dimensions L_α du cristal.

Finalement ces conditions périodiques font que, pour la fonction d'onde ϕ , les seules valeurs possibles de $\vec{k}_i$, découlent de la relation

$$\sum_i \vec{k}_i \cdot \vec{L}_\alpha = n_\alpha \quad \alpha = 1, 2, 3$$

les n_α étant des entiers.

La fonction ϕ est alors une généralisation d'une fonction de Bloch à $3n$ dimensions.

2) Calcul du terme correctif.

Ainsi les fonctions d'onde et leurs dérivées présentent la particularité de n'être pas toujours nulles aux limites de l'intégration.

Dans un but différent, Cottrell et Patterson [18] ont étudié le cas de la particule encagée. Les forces de contrainte qui maintiennent cette particule à l'intérieur d'un certain volume font que le viriel des forces extérieures n'est plus nul. Ils montrent alors que le théorème du viriel s'écrit [équation 16]

$$2\bar{T} - \sum_j \vec{r}_j \cdot \nabla_j V + \frac{a \partial E}{\partial a} = 0.$$

a étant un paramètre qui définit l'échelle de la boîte.

On peut ainsi étendre le cas aux fonctions d'onde périodiques de type Bloch. Ni cette fonction, ni ses dérivées ne s'annulent aux bornes de l'intégration pour un échantillon cristallin fini.

Ainsi la fonction d'onde multiélectronique ϕ présente les particularités suivantes

$$\phi_{(x_i=l_\alpha)} = \phi_{(x_i=l_\alpha+L_\alpha)} \quad \text{pour tous } x_i$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x_i}_{(x_i=l_\alpha)} = \frac{\partial \phi}{\partial x_i}_{(x_i=l_\alpha+L_\alpha)} \quad \text{pour tous } x_i$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j}_{(x_i=l_\alpha)} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j}_{(x_i=l_\alpha+L_\alpha)} \quad \text{pour tous } x_i \text{ et } x_j$$

l_α représentant la position de l'origine du cristal par rapport aux axes choisis.

La démonstration de Slater [2] fournit le résultat suivant :

$$- \sum_i \sum_j x_j \left(\phi^* \frac{\partial^3 \phi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \phi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) + \phi^* \sum_j x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \phi = 0 \quad \text{III.4}$$

En utilisant l'identité suivante

$$\sum_j x_j \left(\phi^* \frac{\partial^3 \phi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \phi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) \equiv - 2\phi^* \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\phi^* \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\sum_j x_j \frac{\partial \phi}{\partial x_j}}{\phi^*} \right) \right]$$

il vient

$$- \sum_i \left[- 2\phi^* \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \phi^* \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\sum_j x_j \frac{\partial \phi}{\partial x_j}}{\phi^*} \right) \right\} \right] + \phi^* \sum_j x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \phi = 0 \quad \text{III.5}$$

Supposons que la période ne soit pas la même pour toutes les coordonnées x_i du système. L'intégration de l'équation III.5 sur le domaine du cristal conduit à une sommation sur trois termes. Le premier

$$- \sum_i \int_D 2\phi^* \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} d\tau = 2\bar{T}$$

C'est l'énergie cinétique moyenne des électrons

Le dernier

$$\int_D \phi^* \sum_j x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \phi d\tau$$

correspond à la valeur moyenne de $\sum_j x_j \frac{\partial V}{\partial x_j}$

Quant au deuxième terme nous pouvons le calculer de la façon suivante. Nous l'écrivons

$$\sum_{i,\alpha} \int_D \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \{ \phi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \left(\frac{\sum_j x_{\alpha j} \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha j}}}{\phi^*} \right) \} dx_{1i} dx_{2i} dx_{3i}$$

avec $\alpha = 1, 2, 3$, c'est-à-dire que chaque particule est définie par 3 valeurs de x_i (x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})

Supposons que les axes du référentiel soient choisis de façon à coïncider avec les côtés du cristal.

L'intégration de l'expression ci-dessus pour une valeur de α conduit à :

$$\sum_i \int_{\ell}^{\ell+L_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \{ \phi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \left(\frac{\sum_j x_{\alpha j} \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha j}}}{\phi^*} \right) \} dx_{\alpha i}$$

soit

$$\sum_{i,\alpha} L_{\alpha} \int \{ \phi^* \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{\alpha i}^2} - \frac{\partial \phi^*}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha i}} \} d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = \ell_{\alpha}$$

avec $d\tau'_{\alpha} = dx_{\alpha' i} dx_{\alpha'' i}$ α' et $\alpha'' \neq \alpha$

Finalement l'intégration complète conduit au résultat suivant

$$\sum_i \sum_{\alpha} L_{\alpha} \int \{ \phi^* \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{\alpha i}^2} - \frac{\partial \phi^*}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha i}} \} d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = \ell_{\alpha} \quad \text{III.6}$$

Dans le cas où la période est identique pour les trois directions, ce terme vaut

$$L \sum_i \int_{\alpha} \{ \phi^* \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{\alpha i}^2} - \frac{\partial \phi^*}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha i}} \} d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = \ell_{\alpha}$$

c'est-à-dire que le théorème du viriel s'écrit alors

$$- 2\bar{T} - L \sum_i \int_{\alpha} \{ \phi^* \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{\alpha i}^2} - \frac{\partial \phi^*}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha i}} \} d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = \ell_{\alpha} + \sum_j x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} = 0 \quad \text{III.7}$$

Il en résulte que l'énergie totale E correspondant à la fonction d'onde multi-électronique ϕ peut se calculer sans avoir à expliciter le potentiel périodique du système, théoriquement du moins. Le terme correctif provenant des conditions aux limites est analogue à une énergie. Il dépend de la taille du cristal et de la position du cristal par rapport aux axes de références choisis, par l'intermédiaire de ℓ_{α} qui représente la position de l'origine du cristal.

III. 2 - APPLICATION AU CAS DE L'APPROXIMATION MONOELECTRONIQUE

Une telle méthode, possible théoriquement, se présente assez mal d'un point de vue pratique, car la fonction d'onde ϕ pose de complexes problèmes. Elle est en général prise sous forme d'un déterminant de Slater, ce qui lui assure sa subordination aux principes d'identité et d'exclusion de Pauli. L'existence d'une telle fonction provoque l'apparition d'un terme supplémentaire appelé énergie d'échange. Actuellement grâce à l'emploi de calculatrices automatiques, des méthodes self-consistantes peuvent être envisagées. La fonction d'onde de chaque électron dans le cristal est déterminé avec une bonne approximation ; la densité électronique qui en découle devrait donc représenter d'une façon très précise la réalité.

Malheureusement des approximations introduites dans l'hamiltonien font que l'on peut se demander si le modèle est bien une reproduction sinon fidèle, du moins acceptable de la réalité.

L'hamiltonien du système complet s'écrit dans l'approximation de Born Oppenheimer sous la forme III 1.

Le passage à l'approximation monoélectronique découle de l'approximation de Hartree ou de celle de Hartree-Fock. Ce qu'il convient de retenir de ces deux méthodes, c'est qu'elles reposent sur une méthode variationnelle qui rend minimale la valeur de l'énergie totale des électrons, compte tenu de la forme donnée au départ à la fonction d'onde.

Lorsque la deuxième méthode est employée, c'est-à-dire lorsque la fonction d'onde se présente sous forme d'un déterminant, nous obtenons les équations de Fock.

L'équation de Schrödinger a la forme suivante :

$$H_1 \psi_i(r_1) + \sum_j \left[\int \frac{|\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} d\tau_2 \right] \psi_i(r_1) - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi_j^*(r_2) \psi_i(r_2) \psi_j(r_1)}{r_{12}} d\tau_2 = E_i \psi_i(r_1) \quad \text{III.9}$$

Le premier terme comprend l'opérateur énergie cinétique de l'électron 1 et l'opérateur énergie potentielle de celui-ci dans le champ des ions. Le deuxième terme correspond à une énergie potentielle due aux autres électrons externes et agissant sur l'électron 1. Le troisième terme c'est le "terme d'échange". Diverses méthodes ont été proposées pour rendre pratique le calcul de cette sommation ; un potentiel effectif local est utilisé et varie selon les auteurs [*]. Des études ont été entreprises pour tester la validité de telle ou telle approximation sans pour autant qu'il y ait accord unanime sur le choix de la valeur statistique de cette énergie. Ce que nous devons retenir, c'est que, si l'approximation est valable, le théorème du viriel doit être vérifié.

* Voir articles (7-25-27-37-38-44-50-57-61-62-63-64-67-70)

Il s'agit donc de savoir maintenant comment s'écrit le terme correctif lorsque la fonction d'onde totale est prise sous forme de déterminant.

Les fonctions ψ_i sont des fonctions de Bloch de la forme

$$\psi_i(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{a})$$

a représentant la longueur de la maille.

Les fonctions ψ_i admettent la périodicité du réseau et les conditions cycliques de Born appliquées à ces fonctions, fournissent l'ensemble discret des valeurs de $\vec{k}$. A chaque vecteur $\vec{k}$ correspond un ensemble de solutions. Le système de bandes alors formé est rempli par les électrons de façon à ce que les états d'énergie plus bas soient occupés.

Il convient donc de reprendre l'expression III 7 et de remplacer ϕ par sa valeur dans le terme correctif.

$$- L \sum_i \int_{\alpha} \left\{ \phi^* \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_{\alpha i}^2} - \frac{\partial \phi^*}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial \phi}{\partial x_{\alpha i}} \right\} d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = l_{\alpha}$$

Ecrivons la fonction antisymétrique de la façon suivante

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-1)^p P[\psi_1(x_{11}, x_{21}, x_{31}) \dots \psi_i(x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}) \dots \psi_n(x_{1n}, x_{2n}, x_{3n})] \quad \text{III.10}$$

Le premier terme de notre expression s'écrit alors

$$- L \sum_i \frac{1}{n!} \sum_{\alpha} \int_{p, p'} (-1)^{p+p'} P[\psi_1^*, \dots, \psi_i^*, \dots, \psi_n^*] \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha i}^2} P'[\psi_1, \dots, \psi_i, \dots, \psi_n] d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = l_{\alpha}$$

La dérivée ne porte que sur le terme en i, cette quantité vaut donc

$$- L \sum_i \int_{\alpha} \psi_i^* \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha i}^2} \psi_i d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = l_{\alpha}$$

Quant au deuxième terme nous l'écrivons

$$L \sum_i \frac{1}{n!} \sum_{\alpha} \int (-1)^{p+p'} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} P[\psi_1^*, \dots, \psi_i^*, \dots, \psi_n^*] \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} P'[\psi_1, \dots, \psi_i, \dots, \psi_n] d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = l_{\alpha}$$

ce qui conduit à

$$L \sum_i \sum_{\alpha} \int \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \psi_i^* \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \psi_i d\tau'_{\alpha} \quad \text{pour } x_{\alpha i} = l_{\alpha}$$

Finalement la relation III 7 s'écrit

$$- 2\bar{T} + \sum_j x_j \frac{\partial \bar{V}}{\partial x_j} - L \sum_i \sum_\alpha \int \left[\psi_i^* \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha i}^2} \psi_i - \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \psi_i^* \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \psi_i \right] d\tau'_\alpha = 0$$

pour $x_{\alpha i} = l_\alpha$

et comme nous avons $E = \bar{T} + \bar{V}$

$$E = -\bar{T} + L \sum_i \sum_\alpha \int \left[\psi_i^* \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha i}^2} \psi_i - \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \psi_i^* \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \psi_i \right] d\tau'_\alpha \quad \text{III.11}$$

pour $x_{\alpha i} = l_\alpha$

Lorsque la fonction d'onde est correctement choisie.

Ce qu'il y a d'intéressant c'est que ni la valeur moyenne de $\bar{T}$, ni la valeur du terme correctif ne sont affectés par la forme particulière de la fonction d'onde initiale, à savoir une fonction prise sous forme de déterminant.

Les fonctions ψ_i sont des fonctions d'onde monoélectroniques que l'on peut obtenir d'une façon aussi précise que l'on veut, pour la fonction potentielle que l'on s'est donnée. D'où la possibilité d'avoir un critère de référence permettant de savoir si le potentiel de départ est correct ou pas.

Quelle signification peut-on donner à ce terme correctif ? Tout d'abord on peut remarquer qu'il a bien les dimensions d'une énergie. Ensuite, il faut se rappeler que les atomes à la surface de séparation du cristal avec l'extérieur, sont dans un champ qui ne présente pas la symétrie du réseau. Il s'ensuit une perturbation de surface qui n'est pas formulée lorsqu'on écrit les conditions de Born Von Karman. Ces conditions font que tout se passe comme si le cristal s'arrêtait brutalement sans modification de surface. Le terme additif est dû à cette coupure nette équivalente à une force de pression à la surface du cristal. Les exemples simples qui vont suivre nous permettront de mieux comprendre l'introduction de ce terme et préciser son influence sur la répartition de l'énergie totale du système entre les énergies cinétiques et potentielle, le terme additif pouvant être très important par rapport à l'énergie du système considéré.

- II PARTIE -

APPLICATION A DES MODELES
UNIDIMENSIONNELS

- CHAPITRE IV -

LE MODELE DE KRONIG ET PENNEY

Les deux exemples qui suivent vont nous permettre d'étudier ce terme additif dans des cas simples unidimensionnels. Ils sont intéressants dans la mesure où les valeurs propres de l'Hamiltonien sont connues. D'autre part, ils servent en général d'introduction à la théorie des bandes, car la forme de leur fonction potentielle peut grossièrement simuler le champ à l'intérieur d'un cristal. Ainsi pourrons-nous nous faire une idée, peut-être schématique, mais néanmoins complète, sur la possibilité d'utiliser le théorème du viriel sous la forme que nous avons indiquée.

IV. 1 - POSITION DU PROBLEME [40]

On étudie le mouvement d'une particule dans un potentiel périodique représenté sur la figure [IV. 1].

C'est une succession de barrières de potentiel de hauteur V_0 , de longueur b et de périodicité $a+b$.

L'équation de Schrödinger pour cette particule s'écrit alors

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad \text{IV. 1}$$

(En prenant les Rydbergs comme unité énergétique)

La fonction d'onde $\psi(x)$ sera une fonction périodique de type Bloch sur la longueur L de la maille, contenant un nombre important de barrières.

$$L = N(a + b)$$

Nous l'écrivons

$$\psi(x) = u(x) \exp(i k x)$$

k étant un entier et $u(x)$ une fonction de période $(a+b)$.

Dans l'intervalle $(a, a+b)$ ou $(0, a)$, cette fonction $u(x)$ prend les valeurs suivantes respectives

$$u(x) = A \exp[(ik + \gamma)x] + B \exp[-(ik + \gamma)x]$$

ou

IV. 3

$$u(x) = C \exp[i(-k + \beta)x] + D \exp[-i(k + \beta)x]$$

avec

$$\beta^2 = E \quad \text{et} \quad \gamma^2 = V_0 - E$$

Le problème devient plus intéressant tout en restant sensiblement le même, si on suppose les barrières de potentiel infiniment étroites, à condition de poser

$$P = \lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ V_0 \rightarrow \infty}} \frac{ab(V_0 - E)}{2} \quad \text{IV. 4}$$

ce qui revient à représenter le potentiel périodique comme sur la figure [IV.2] sur une chaîne de longueur Na .

Les conditions de périodicité et de continuité pour la fonction $\psi(x)$ et ses dérivées font que la relation suivante doit être vérifiée.

$$P \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a = \cos ka \quad \text{IV. 5}$$

Seules les valeurs de $f(\beta a) = \frac{P \sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a$, comprises entre -1 et 1 doivent être retenues, ce qui conduit à la représentation [figure IV. 3] de $f(\beta a)$ en fonction de βa pour une valeur de P égale à $\frac{3\pi}{2}$.

L'axe βa est alors divisé en zones où la relation (IV.5) est vérifiée et en zones où elle ne l'est pas. Lorsque L tend vers l'infini, les valeurs de k ont alors une variation continue, ce qui fait que le spectre énergétique de l'électron dans ce champ consiste en un ensemble de valeurs permises, séparées par des intervalles interdits.

IV. 2 - DETERMINATION DE LA FONCTION D'ONDE

Dans l'intervalle $(0, a)$, la solution est de la forme

$$u(x) = C \exp[i(-k + \beta)x] + D \exp[-i(k + \beta)x]$$

et le théorème du viriel s'écrit alors

$$-2\bar{T} + x \frac{\partial \bar{V}}{\partial x} + \beta^2 (1 + HH^*) \frac{1 - \cos(k + \beta)a}{1 - \cos ka \cos \beta a + \frac{1}{p} (\cos ka - \cos \beta a)^2} = 0 \quad \text{IV. 9}$$

Étudions tout d'abord les cas extrêmes.

Lorsque P devient nul, la relation (IV.5) conduit à $\cos \beta a = \cos ka$, ce qui fait que tous les points de l'axe peuvent convenir. Le spectre énergétique s'étend alors depuis 0, jusqu'à l'infini d'une façon continue ; nous sommes en présence d'un électron libre. Calculons le terme correctif.

A chaque valeur permise de βa , nous avons associé une valeur de ka . Dans ces conditions pour P infiniment petit nous aurons $ka = \beta a$, ce qui conduit à une valeur H [relation (IV.6)] nulle, sauf pour $ka = n\pi$, auquel cas H vaut 1. La fonction d'onde dans le premier cas, aboutit à des termes en $\exp(\pm i \beta x)$, et dans le second cas donne un terme en $\cos kx$ ou $\sin kx$ (fonction d'onde d'un électron libre).

Le terme correctif vaut alors

- pour H nul

$$\beta^2 \frac{1 - \cos 2ka}{1 - \cos^2 ka} = 2 \beta^2$$

- pour $ka = n\pi$, H devient égal à 1 et en reprenant la forme initiale de la fonction d'onde, et en explicitant de nouveau le terme correctif, nous obtenons la même correction.

La relation (IV.9) conduit donc à

$$-2\bar{T} + x \frac{\partial \bar{V}}{\partial x} + 2 \beta^2 = 0 \quad \text{IV. 10}$$

La relation (IV.4) permet aussi de donner à l'électron, l'énergie E avec $V_0 = 0$. Comme b tend vers 0, la valeur P tend elle-même aussi vers 0. On a alors

$$E = \bar{T} = \beta^2$$

et la relation (IV.9) permet d'écrire

$$-2\bar{T} + 2 \beta^2 = 0$$

relation qui est bien identique à la précédente.

En faisant croître P , le phénomène de bandes apparaît. Lorsque P tend vers l'infini, les seules valeurs possibles de βa , à savoir $\beta a = n\pi$, forment une suite discrète correspondant aux niveaux d'énergie

$$E = \beta^2 = \frac{n^2 \pi^2}{a^2}$$

Nous sommes en présence d'un état lié, l'électron se déplaçant sur le segment de droite de longueur a , avec une barrière de potentiel infiniment haute de part et d'autre.

Dans ce cas, le terme correctif se transforme de la façon suivante. La relation (IV.6) donne $H = -1$, et l'expression (IV.8) intervenant dans la normation tend vers 1.

Finalement la relation (IV.9) conduit au résultat suivant :

$$-2\bar{T} + x \frac{\partial \bar{V}}{\partial x} + 2 \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = 0 \quad \text{IV. 11}$$

Cottrell et Paterson [18] ont étudié le cas de la particule encagée en relation avec le théorème du viriel. Le problème se ramène à celui que nous venons de traiter lorsque P devient infini, le modèle présenté ici étant unidimensionnel. Il est montré [relation 16] que le théorème du viriel prenait la forme suivante

$$-2\bar{T} + x \frac{\partial \bar{V}}{\partial x} - \frac{a \partial E}{\partial a} = 0$$

relation qui est bien identique à celle obtenue en (IV.11).

Dans le cas général nous pouvons étudier la fonction

$$F(P) = \frac{P \beta^2 (1 + HH^*) [1 - \cos (k+\beta)a]}{P [1 - \cos ka \cos \beta a] + (\cos ka - \cos \beta a)^2} \quad \text{IV. 12}$$

qui représente finalement, les contraintes plus ou moins fortes qui s'exercent sur l'électron.

L'étude de la fonction $F(P)$ ainsi que celle de sa dérivée peut se résumer de la façon suivante :

$F(P) = 0$ pour	$\beta = 0$ $1 + HH^* = 0$ $P = 0$ $(k + \beta)a = 2n \pi$	électron "au repos"
		impossible
		électron libre
		(IV. 13)
$F'(P) = 0$ pour	$\beta = 0$ $ka = \beta a$ $(k + \beta)a = 2n \pi$	
		(IV. 13)

Les relations (IV.13) demandent quelques réflexions. En effet en faisant le remplacement dans la relation (IV.5) on aboutit à

$$P \frac{\sin \beta a}{\beta a} = 0$$

qui est vérifiée si $P = 0$ (c'est le cas de l'électron libre), ou alors si $\beta a = n\pi$ ce qui conduit à $\beta a = ka = n\pi$, c'est-à-dire que nous revenons au cas où P tend vers l'infini. Il est bien évident que cette solution est à rejeter car elle conduit à une indétermination de (IV. 12).

Nous avons étudié les variations de ce terme correctif en fonction du paramètre P , pour une distance interéchelon $a = 3u$, et ceci pour les deux premières bandes du modèle. Nous pouvons remarquer que chacune de ces bandes tend vers une valeur limite que nous reproduisons dans le tableau [IV. 1].

Ces résultats sont en accord avec la partie théorique qui prévoyait pour les valeurs limites de la correction des quantités proportionnelles au carré de n , à savoir

$$\frac{2n^2\pi^2}{a^2}$$

n^2	Valeurs limites de la correction	β	βa	$\frac{2n^2\pi^2}{a^2}$
1	2,193	1,047	3,1416	2,184
4	8,773	2,094	6,2832	8,736

Tableau IV. 1

D'autre part nous pouvons remarquer que ces valeurs limites sont obtenues pour des β qui, compte tenu de la valeur donnée à a , sont les valeurs de la correction au bord de la bande en $\pi, 2\pi, \dots$. Ceci découle de la continuité dans le processus d'augmentation de P . En effet lorsque P tend vers l'infini, les points de contact de la courbe $f(\beta a)$ avec l'axe βa [fig. IV.3] tendent vers $\pi, 2\pi, \dots$. Il est donc naturel de s'attendre à ce que, pour ces valeurs, la correction présente un extremum. Que cet extremum soit un maximum est à notre sens remarquable, dans la mesure où nous pouvons mettre en évidence le fait qu'un électron du bord de la bande présente une correction maximale.

Sur les tableaux [IV.2] et [IV.3] nous reproduisons les résultats obtenus pour les deux premières bandes.

Dans chaque cadre deux ensembles de valeurs sont notées. Elles correspondent aux valeurs définies aux extrémités de chacune des bandes. La correction va donc croissant depuis le commencement de la bande jusqu'à son extrémité.

Nous pouvons aussi remarquer que pour cette extrémité de la bande, la correction vaut toujours le double de la valeur de l'énergie ($F(P)/\beta^2 = 2$).

Il convient encore de noter que le terme correctif (IV. 12) est indépendant de l'origine choisie.

Le modèle de Kronig et Penney nous a donc servi à tester le terme correctif. Ce modèle est intéressant dans la mesure où nous avons une idéalisation du potentiel périodique d'un cristal, avec une fonction d'onde déterminée d'une façon exacte. Cet exemple nous a permis de donner un ordre de grandeur au terme correctif et une comparaison avec l'énergie de l'électron correspondant. Evidemment, il nous est permis de penser que, lors du passage au cristal réel, les électrons (qui peuvent être divisés en électrons attachés aux noyaux, et en électrons externes) vont contribuer de façon très différente, bien qu'il soit peut-être prématuré d'extrapoler ces résultats à un cristal réel.

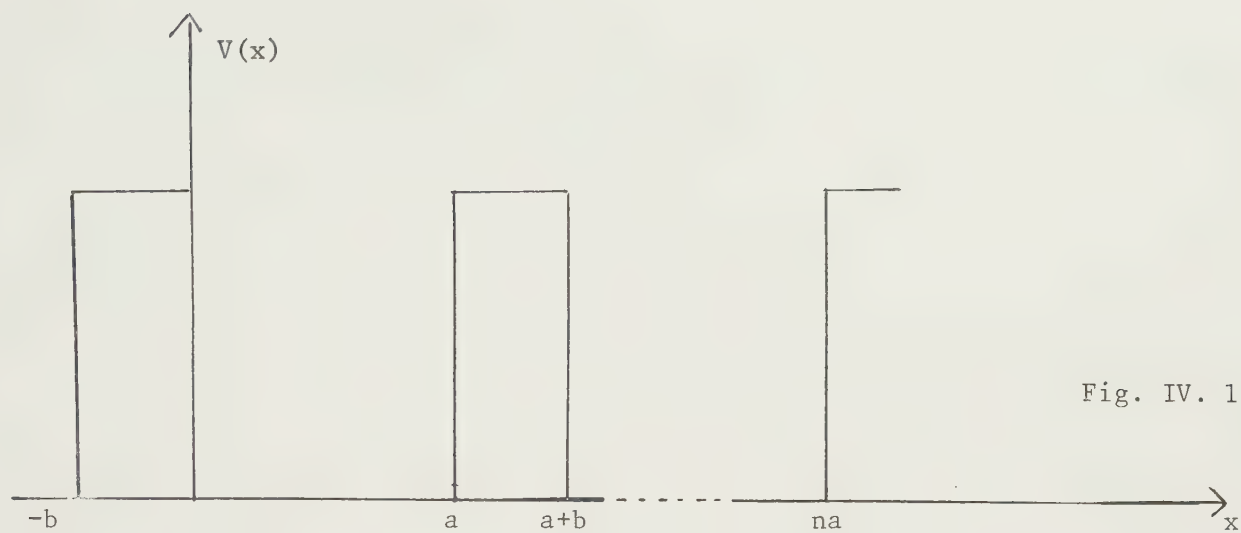


Fig. IV. 1

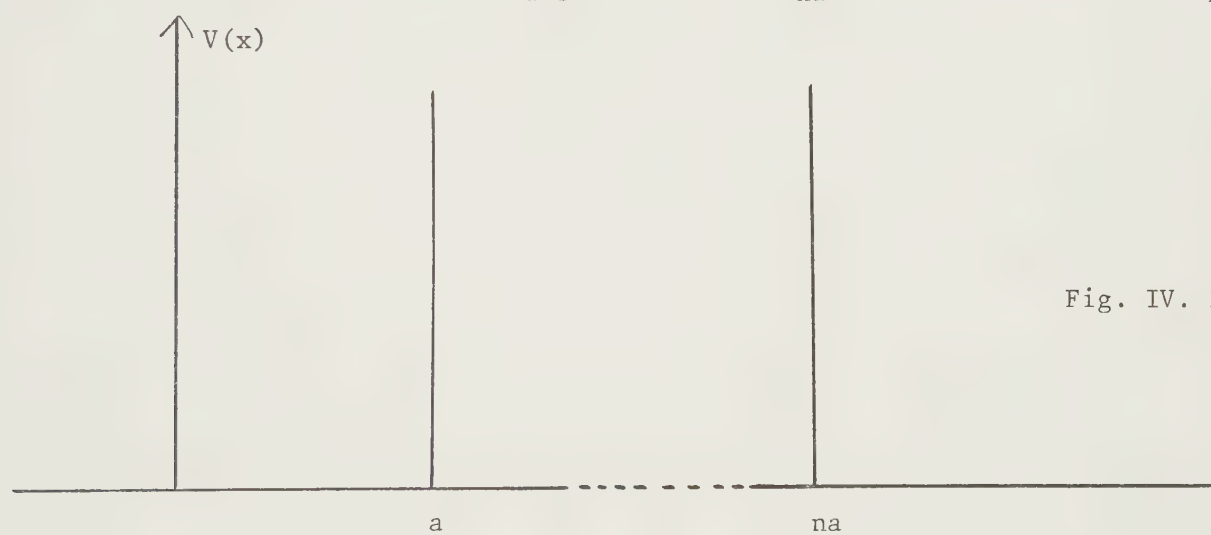


Fig. IV. 2

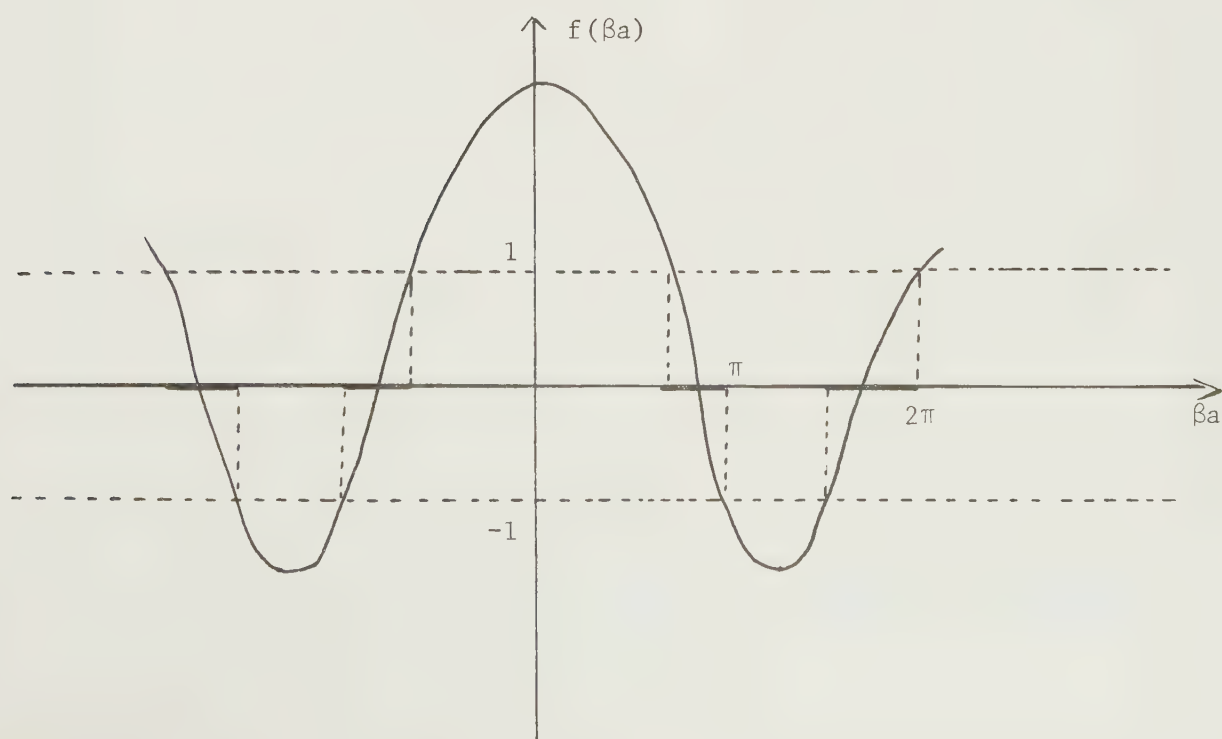


Fig IV. 3

Variations de $F(P)$ - Première bande

Valeurs de P	β	Valeurs extrê- mes de $f(a)$ (bords de bande)	$F(P)/\beta^2$	$F(P)$
1,5708	0,523	0,999	1,222	0,3350
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
3,1416	0,669	0,995	1,378	0,6174
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
4,7124	0,750	0,994	1,487	0,8380
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
6,2832	0,803	0,998	1,565	1,010
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
7,8540	0,840	0,991	1,626	1,150
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
9,4248	0,868	0,992	1,671	1,259
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
10,9956	0,889	0,993	1,707	1,349
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
12,5664	0,905	0,991	1,737	1,425
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
14,1372	0,919	0,989	1,761	1,488
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932
15,7080	0,930	0,981	1,782	1,544
	1,047	- 1,000	2,000	2,1932

Tableau IV.2

Variations de $F(P)$ - Deuxième bande

Valeurs de P	β	Valeurs ex- trêmes de $f(\beta a)$ (bords de bandes)	$F(P)/\beta^2$	$F(P)$
1,5708	1,301	- 1,000	1,698	2,877
	2,094	1,000	2,000	8,773
3,1416	1,461	- 0,999	1,645	3,515
	2,094	1,000	2,000	8,773
4,7124	1,570	- 0,999	1,649	4,070
	2,094	1,000	2,000	8,773
6,2832	1,650	- 0,996	1,672	4,555
	2,094	1,000	2,000	8,773
7,8540	1,709	- 0,999	1,697	4,957
	2,094	1,000	2,000	8,773
9,4248	1,755	- 0,998	1,721	5,304
	2,094	1,000	2,000	8,773
10,9956	1,791	- 0,996	1,744	5,600
	2,094	1,000	2,000	8,773
12,5664	1,821	- 0,999	1,763	5,849
	2,094	1,000	2,000	8,773
14,1372	1,846	- 0,994	1,782	6,074
	2,094	1,000	2,000	8,773
15,7080	1,866	- 1,000	1,796	6,257
	2,094	1,000	2,000	8,773

Tableau IV.3

- CHAPITRE V -

LE MODELE DE MATHIEU

Le problème que nous allons étudier maintenant concerne le mouvement d'un électron dans un potentiel unidimensionnel sinusoïdal. Si l'énergie potentielle dans l'équation de Schrödinger monoélectronique est de la forme $-\cos x - \cos y - \cos z$, le potentiel présente ses extremum aux sommets d'un réseau cubique. L'équation de Schrödinger est séparable puisque chaque terme du potentiel ne dépend que d'une seule coordonnée. La fonction d'onde totale est prise sous la forme

$$\psi = \psi_1(x) \cdot \psi_2(y) \cdot \psi_3(z)$$

et conduit à une énergie totale, somme des énergies dans chacune des directions.

$$E = E_1 + E_2 + E_3$$

L'équation de Schrödinger ainsi obtenue s'identifie avec l'équation de Mathieu, dont les solutions exactes sont connues et tabulées.

V. 1 - LE PROBLEME MATHEMATIQUE [14 - 41]

Considérons une chaîne unidimensionnelle le long de laquelle le potentiel périodique se présente sous la forme suivante

$$V = V_0 \cos \frac{2\pi x}{a}$$

a représentant la longueur de la maille élémentaire.

Dans ce champ périodique un électron obéit à l'équation de Schrödinger suivante

$$-\Delta \psi(x) + (V_0 \cos \frac{2\pi x}{a} - E) \psi(x) = 0 \quad \text{V. 2}$$

En effectuant les changements de variables

$$z = \frac{\pi x}{a} \quad p = E \quad 2q = V_0$$

Nous aboutissons à l'équation suivante

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} + (p - 2q \cos 2z) \psi = 0 \quad \text{V. 3}$$

qui est l'équation de Mathieu.

Sur la figure [V.1] le potentiel périodique est représenté. Nous appellerons z_0 , l'origine d'une des limites de la zone.

Le cas particulier $q = 0$ réduit l'équation (V.3) à

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} + p \psi = 0$$

dont les solutions indépendantes sont $\cos \sqrt{p} z$ et $\sin \sqrt{p} z$. La condition de périodicité 2π fait que $\sqrt{p}$ doit être un entier N , ou encore que

$$E = N^2 \quad \text{V. 4}$$

Floquet [17] dans une étude relative aux équations différentielles linéaires dont les coefficients sont des fonctions périodiques uniformes de la variables, a établi que la solution générale de l'équation (V.3) était

$$\psi(z) = A \wp(z) e^{\mu z} + B \wp(-z) e^{-\mu z} \quad \text{V. 5}$$

A et B étant des constantes arbitraires.

L'étude de l'indépendance des deux solutions conduit à examiner les différentes valeurs possibles de μ .

- Si μ est réel la première solution tend vers l'infini, tandis que l'autre tend vers 0 lorsque z croît indéfiniment. Nous sommes donc certains de l'indépendance des solutions.

- Si μ est imaginaire pur ($\mu = i\beta$), les solutions sont indépendantes si β est irrationnel. Si β est rationnel il est possible que les deux solutions ne soient pas linéairement distinctes ; il en est ainsi si β est entier. La solution générale n'est plus de la forme de Floquet ; si l'une des solutions est de période 2π , l'autre n'est plus périodique du tout.

Dans le plan (p, q) on peut représenter l'allure des courbes $\mu = \text{cte}$ [fig V.2]. Un tracé tel que celui représenté par des tirés est représentatif de l'une des courbes de la famille $\mu = \text{cte}$ pour μ imaginaire pur. Le tracé en pointillé caractérise une des courbes de la famille $\mu = \text{cte}$ pour μ réel.

Lorsque μ est imaginaire pur avec β entier, le point correspondant dans le plan (p, q) se trouve sur une courbe caractéristique (courbe en trait plein). Dans le cas de fonctions d'ordre entier, les solutions de l'équation de Mathieu peuvent se mettre sous la forme (méthode de Ince).

$$\psi(z) = \sum_{r=0}^{\infty} (A_r \cos rx + B_r \sin rx)$$

ce qui permet de trouver une relation entre p et q , relation appelée "équation caractéristique", et, dans le plan (p, q) cette famille de courbes admet l'axe des p comme axe de symétrie. Les branches multiples de cette famille coupent cet axe perpendiculairement et se regroupent en quatre classes principales $(\gamma_{2N}, \gamma_{2N+1}, \delta_{2N+1}, \delta_{2N+2})$ correspondant à quatre équations caractéristiques d'une part et d'autre part à quatre solutions sous forme d'une série trigonométrique qui converge.

- Les branches γ_{2N} issues des points $(4N^2, 0)$ donnent naissance à une fonction désignée par $ce_{2N}(z, q)$, paire, de période π , de valeur propre $a_{2N}(q)$ et qui, pour q tendant vers 0 se réduit à $\cos 2nz$.

- Les branches γ_{2N+1} conduisent à des solutions $ce_{2N+1}(z, q)$ paires, de période 2π dont la valeur propre est $a_{2N+1}(q)$.

- Les branches δ_{2N+1} et δ_{2N+2} aboutissent à des solutions impaires, la première de période 2π , désignée par $se_{2N+1}(z, q)$ et dont la valeur propre est $b_{2N+1}(q)$, la seconde de période π , appelée $se_{2N+2}(z, q)$ de valeur propre $b_{2N+2}(q)$.

Ces fonctions constituent les "fonctions de Mathieu".

Il y a lieu encore de distinguer si la partie réelle de μ est nulle ou pas. Si elle est nulle, $e^{\mu z}$ est une fonction périodique de période $\frac{2\pi i}{\mu}$ ($\mu = i\beta$ avec β entier). Du point de vue physique, nous avons des ondes non amorties ; la solution générale est dite "stable" (zones hachurées sur la figure V.2). Dans le cas où β est rationnel ($\beta = \frac{n}{d}$) la fonction est encore stable, périodique et de période $2\pi d$. Les solutions correspondantes sont alors appelées "fonctions de Mathieu d'ordre fractionnaire".

Si l'exposant μ est réel, la solution de l'équation de Mathieu est dite "instable" (zones non hachurées).

En résumé, la résolution de l'équation (V.3) dans le cas de fonctions d'ordre entier, conduit aux fonctions propres cosinus elliptique et sinus elliptique et aux valeurs propres définies ci-dessous.

	fonctions	Valeurs propres
$ce_{2N}(z,q)$	$= \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r}^{(2N)} \cos 2rz$	a_{2N}
$ce_{2N+1}(z,q)$	$= \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r+1}^{(2N+1)} \cos (2r+1)z$	a_{2N+1}
$se_{2N+1}(z,q)$	$= \sum_{r=0}^{\infty} B_{2r+1}^{(2N+1)} \sin (2r+1)z$	b_{2N+1}
$se_{2N+2}(z,q)$	$= \sum_{r=0}^{\infty} B_{2r+2}^{(2N+2)} \sin (2r+2)z$	b_{2N+2}

V.6

Dans ces séries A et B sont des fonctions de q (voir annexe II).

Les courbes $ce_0(z,q)$ et $se_1(z,q)$ sont données [fig V.4] , et [Fig. V.5-V.6] pour $ce_1(z,q)$ et $se_2(z,q)$.

V. 2 - ASPECT PHYSIQUE [16]

Ces résultats mathématiques peuvent se transposer immédiatement à l'état solide. Nous avons posé $\mu = i\beta$; faisons $\beta = \frac{kd}{\pi}$. En choisissant une valeur particulière de q nous pouvons tracer la courbe représentant les variations de p en fonction de k, c'est-à-dire les variations de l'énergie en fonction de k.

Lorsque β est nul ou égal à l'unité, les solutions conduisent aux fonctions de Mathieu $ce_m(z,q)$ ou $se_m(z,q)$. De cette façon nous aurons,

$\beta = 0$	lorsque $a = a_{2N}$	la solution conduit à une constante près à	$ce_{2N}(z,q)$
	lorsque $a = a_{2N+1}$	" " "	$ce_{2N+1}(z,q)$
$\beta = 1$	lorsque $b = b_{2N+1}$	" " "	$se_{2N+1}(z,q)$
	lorsque $b = b_{2N+2}$	" " "	$se_{2N+2}(z,q)$

On peut tracer sur un diagramme (p,q), la variation de l'énergie $E(p = E)$ en fonction de k. Aux multiples de $\frac{\pi}{d}$ correspondent des énergies égales aux valeurs a ou b définies précédemment. Les valeurs intermédiaires sont déterminées à partir des tables. Le phénomène de bandes apparaît alors, les fonctions spéciales de Mathieu représentant les fonctions d'onde de l'électron aux extrémités de chacune des bandes [Fig V.3-a] .

La structure de bande dans la zone réduite peut être déduite de la courbe (p,q) [Fig V.3-b] . Les fonctions de Mathieu avec m pair correspondent au centre de la zone de Brillouin, celles avec m impair se situent au bord de celle-ci. Les fonctions d'onde ce_0 et se_1 sont donc, à l'intérieur de la première bande (1S), les fonctions d'onde aux extrémités de cette bande.

A l'intérieur d'une zone de stabilité il est quelquefois souhaitable d'avoir des fonctions d'onde données sous forme analytique.

Il est possible de les représenter par les séries suivantes pour q petit ou modéré et positif.

- Si dans le diagramme (p, q) nous nous plaçons entre les valeurs propres a_{2N} et b_{2N+1} , la première solution sera

$$\psi_1(z) = e^{i\beta z} \sum_{r=-\infty}^{\infty} C_{2r} e^{2rzi} = e^{i\beta z} \phi(z)_{2r}$$

Dans cette série β est réel et compris entre 0 et 1

- Si nous nous trouvons entre les valeurs a_{2N+1} et b_{2N+2} , la première solution sera

$$\psi_1(z) = e^{i\beta z} \sum_{r=-\infty}^{\infty} C_{2r+1} e^{(2r+1)zi} = e^{i\beta z} \phi(z)_{2r+1} \quad V. 7$$

La deuxième solution s'obtient en remplaçant z par $-z$ dans ces séries.

V. 3 - EMPLOI DU THEOREME DU VIRIEL

Nous avons vu que les conditions cycliques de Born Von Karman introduisaient dans la relation du viriel un terme complémentaire. Compte tenu de la forme unidimensionnelle du modèle il prend la forme suivante

$$L \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial z} - \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] \quad \text{Pour } z = 0 \quad V. 8$$

Nous allons tout d'abord étudier la valeur de ce terme correctif dans le cas de fonctions d'ordre entier, c'est-à-dire lorsque nous sommes en bordure de zone, pour une chaîne de longueur $L = (N + \frac{1}{2}) a$

Interessons-nous aux valeurs extrêmes que peut prendre le potentiel, c'est-à-dire lorsque q tend vers 0 ou vers l'infini.

Pour q tendant vers 0, les fonctions de Mathieu d'ordre entier se transforment de la façon suivante

ce_0	se_1	$ce_1 \dots \dots \dots se_m$	ce_m
1	$\sin z$	$\cos z$	$\sin mz \quad \cos mz$

Nous avons alors une fonction potentielle extrêmement plate, qui s'annule avec q , et nous pouvons passer du cas de l'électron presque libre (NFE) au cas de l'électron libre.

Calculons le terme additif pour q tendant vers 0 et pour des fonctions spéciales de Mathieu se_m ou ce_m .

A un facteur de normation près (K), on trouve pour l'une des fonctions comme pour l'autre

$$KLm^2$$

Dans ce cas l'énergie cinétique de l'électron vaut

$$\overline{T} = \frac{KLm^2}{2}$$

Lorsque q tend vers 0, l'énergie potentielle tend elle-même vers 0, ce qui fait que l'énergie totale se retrouve sous forme d'énergie cinétique.

$$E = \overline{T}$$

Le théorème du viriel nous permet d'écrire

$$E = -\overline{T} + KLm^2$$

d'où

$$2\overline{T} = KLm^2$$

V. 9

ce qui est bien le cas.

Nous mettons ainsi en évidence un terme additif extrêmement important, égal au double de l'énergie cinétique.

Dans la position du problème il semble cependant y avoir une ambiguïté. En effet nous avons considéré un électron possédant une certaine énergie E , et nous lui avons imposé une contrainte, à savoir ^{rester} à l'intérieur de certaines limites. C'est évidemment cette restriction qui est à l'origine de la correction. Logiquement pour $q = 0$, nous aurions pu penser obtenir une correction nulle car nous avons un électron libre.

Remarques :

- * Il faut encore signaler que, comme dans le modèle de Kronig et Penney, la valeur du terme additif est indépendante du choix de l'origine.
- * Lorsque q augmente les centres attractifs placés aux points $(2N+1)\frac{\pi}{2}$, accroissent leur effet, et les noeuds des fonctions d'onde tendent à s'approcher de ces zones.

Dans l'intervalle $[-\pi/2, \pi/2]$ les fonctions d'onde peuvent s'exprimer de la façon suivante

$$ce_m(z, q)$$

$$se_m(z, q)$$

V. 10

$$\sim \begin{matrix} C_m \\ S_{m+1} \end{matrix} \{ e^{2ksinz} \left[\cos\left(\frac{1}{2}z + \frac{\pi}{4}\right) \right]^{2m+1} + e^{-2ksinz} \left[\sin\left(\frac{1}{2}z + \frac{\pi}{4}\right) \right]^{2m+1} \} / \cos^{m+1} z$$

Le potentiel va prendre la forme d'une fonction en dents de scie dans les parties médianes, pour finalement tendre vers des murs de hauteur infiniment grande et placés en $(2N+1)\frac{\pi}{4}$.

Utiliser la formule (V.10) pour le calcul du terme correctif conduit à des calculs difficiles à manipuler.

Néanmoins l'étude des courbes ce_m et se_m nous permet d'affirmer que, pour q suffisamment grand et pour $z = 0$ les dérivées premières sont nulles du fait de la tangente horizontale. De la correction il ne reste plus que le terme comportant la dérivée seconde qui doit elle-même être multipliée par $\psi(0)$. Or pour q suffisamment grand et pour $z = 0$, ψ est nul. On trouve donc une correction qui est nulle.

Lorsque le coefficient q augmente, la fonction d'onde se ressère autour des noeuds du réseau (voir le cas de ce_0 par exemple). C'est dire que le centre attractif devient de plus en plus puissant si bien que l'électron ne pourra se déplacer que très peu autour de ce centre. Nous supposons donc que l'électron se trouve placé dans un potentiel que nous pouvons développer autour du centre attractif. En faisant le développement autour de $\pi/2$, nous obtenons

$$V(z) = 2q \left[-1 + \frac{1}{4} \left(z - \frac{\pi}{2} \right)^2 + \dots \right]$$

et en faisant un changement de variable

$$V(y) = 2q \left[-1 + \frac{y^2}{4} + \dots \right] \quad V. 11$$

Puisque l'électron ne se déplace que très peu, nous pouvons admettre que ces deux premiers termes du développement, représentent correctement le champ à l'intérieur duquel se déplace l'électron. Comme l'énergie potentielle n'est définie qu'à une constante additive près, nous retrouvons un schéma analogue à celui de l'oscillateur harmonique. Nous trouvons alors une correction qui est égale à zéro.

La fonction d'onde (V.10) valable pour q important, ne convient pas pour étudier les variations du terme correctif en fonction de la valeur de q . Prenons plutôt une des formes données en (V.6), par exemple $ce_{2N}(z, q) = \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r}^{(2N)} \cos 2rz$. Dans ce cas là le terme correctif vaut

$$L \left[\sum_{r=0}^{\infty} (2r A_{2r} \sin 2rz)^2 + \sum_{p=0}^{\infty} A_{2p} \cos 2pz \sum_{r=0}^{\infty} 4r^2 A_{2r} \cos 2rz \right]_{z=0} \quad V.13$$

Soit

$$L \sum_{p=0}^{\infty} (A_{2p}) \sum_{r=0}^{\infty} 4r^2 A_{2r} \quad V. 14$$

Dans le tableau [V.2] sont rassemblés les résultats concernant la fonction de Mathieu $ce_0(z, q)$. La valeur propre a , la valeur de la correction correspondante ont été données pour les différentes valeurs de q . Ensuite pour des points particuliers ($z = \frac{\pi}{10}$ et $z = \pi$) la fonction $ce_0(z, q)$ a été calculée ; la valeur maximale de cette fonction dans l'intervalle $(0, \pi)$ est aussi déterminée. Dans l'annexe II, la méthode de calcul de a , des coefficients A_{2r} , et de la correction est décrite.

En effet, nous avons dû refaire ces calculs faute de trouver dans la littérature toutes les valeurs souhaitées. Le tableau [V.1] présente les coefficients calculés du développement en série de $ce_0(z,q) = \sum_{z=0}^{\infty} A_{2r}^{(2N)} \cos 2rz$

Ces résultats corroborent ceux obtenus pour le modèle de Kronig et Penney, à condition de tenir compte du décalage qui existe dans la position des centres actifs. Nous voyons donc que ce terme complémentaire peut varier d'une façon extrêmement importante, puisque pour ces deux modèles, et dans des cas extrêmes, nous avons mis en évidence une variation depuis zéro jusqu'au double de l'énergie cinétique.

Quelles conclusions pouvons-nous tirer de cette étude ?

A l'intérieur de notre solide deux sortes de périodicité sont introduites. Une première catégorie tient compte de la nature particulière de l'échantillon ; un assemblage organisé d'atomes. Une deuxième catégorie est liée à un problème mathématique ; celui de la délimitation dans l'espace du corps solide. C'est cette contrainte qui donne naissance à notre terme complémentaire. Elle ne peut qu'intervenir dans la forme du théorème du viriel en mettant en relief une énergie d'interaction avec cette barrière naturelle.

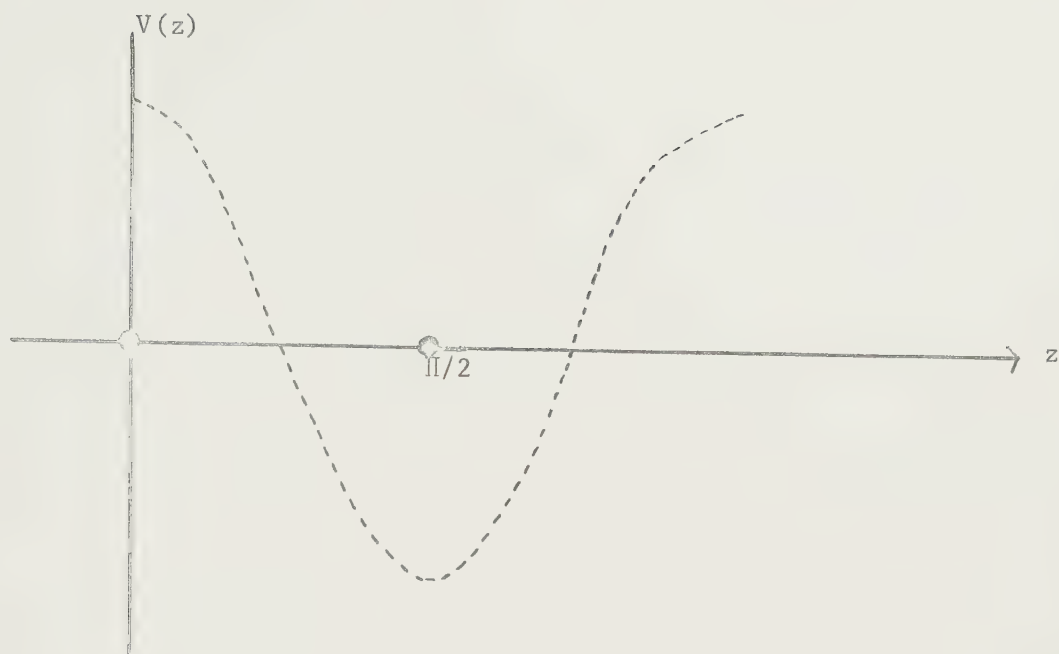


Fig V.1

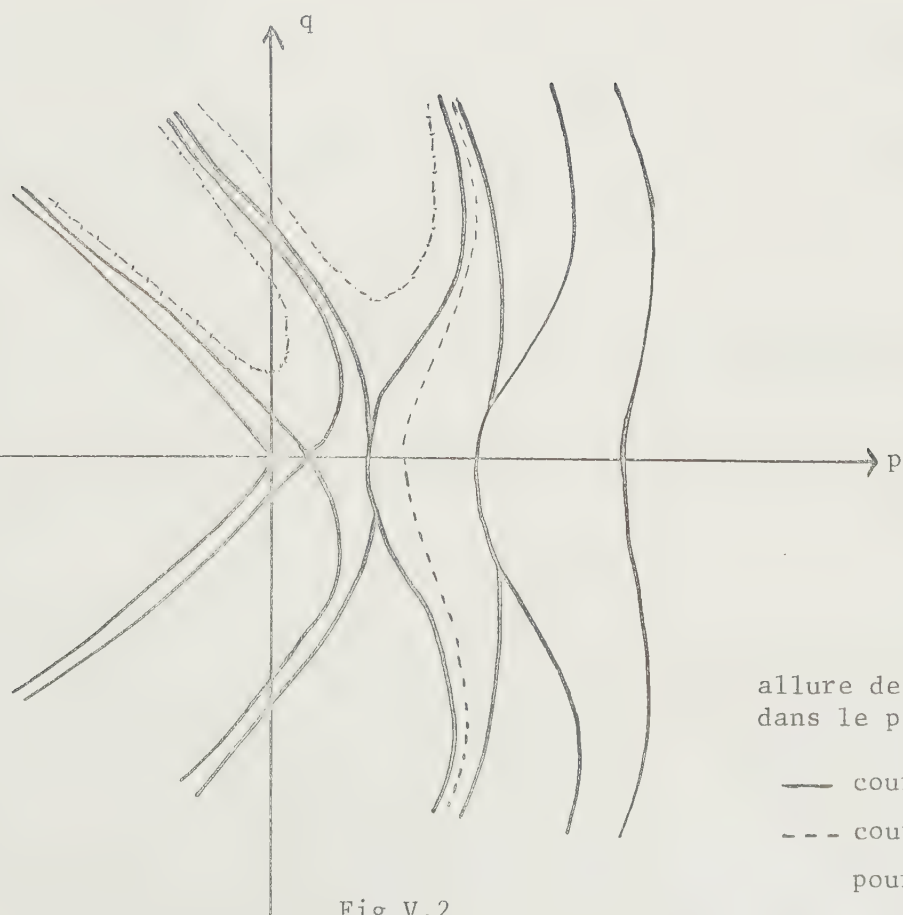


Fig V.2

allure des courbes $\mu = \text{cte}$
dans le plan (p, q)

— courbes caractéristiques

--- courbes $\mu = \text{cte}$
pour μ imaginaire pur

-.-.- courbes $\mu = \text{cte}$
pour μ réel.

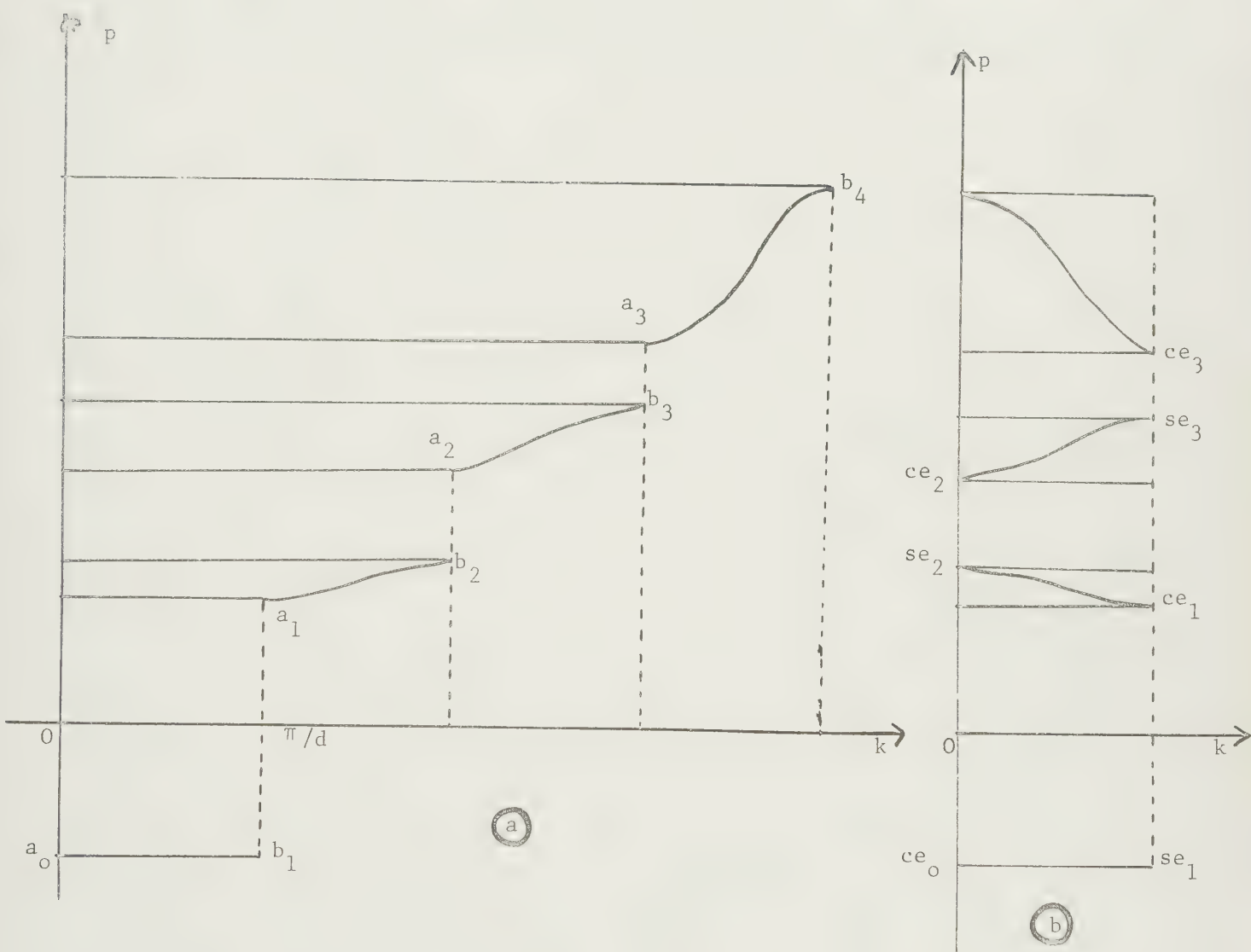


Fig V.3

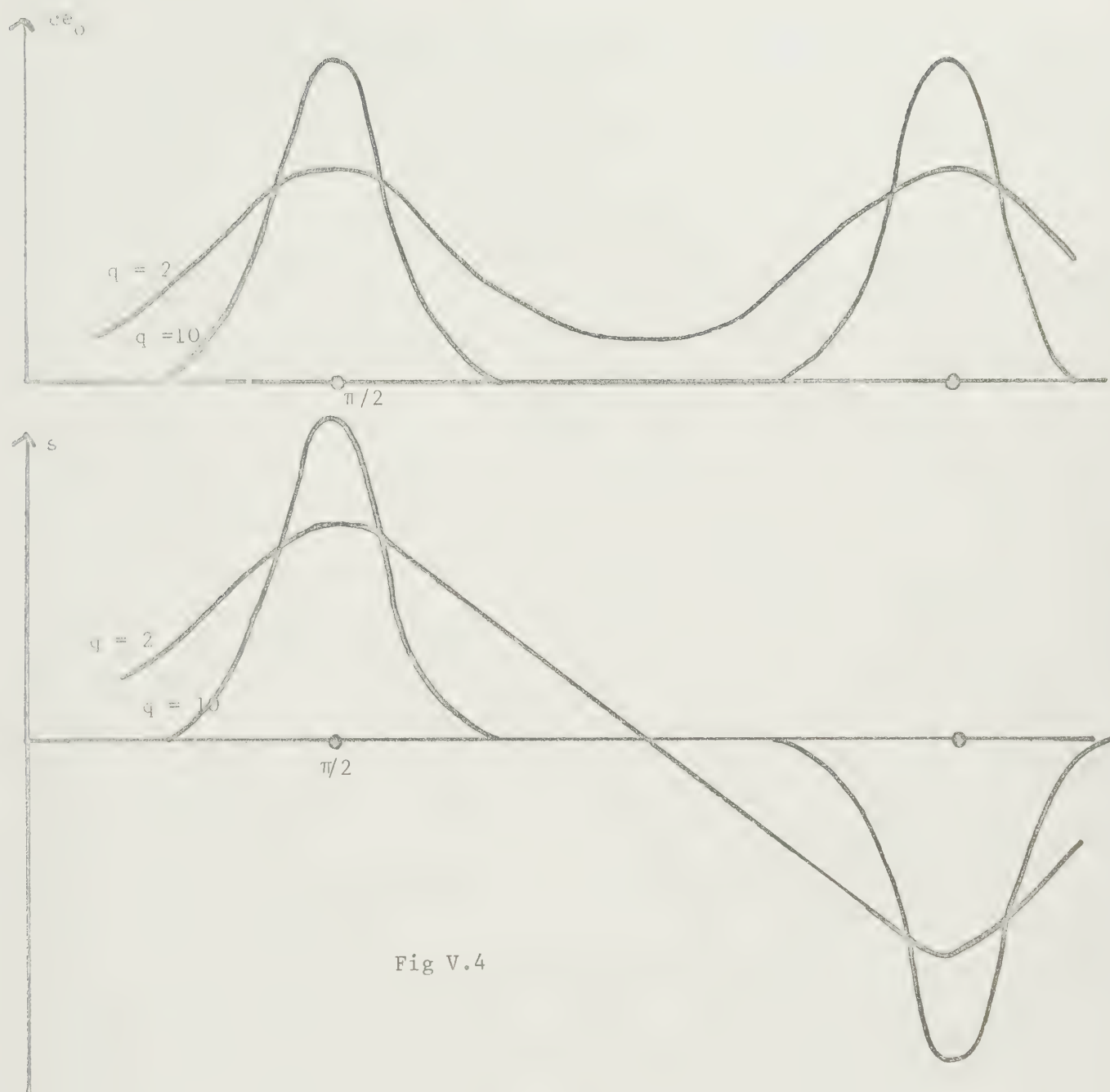


Fig V.4

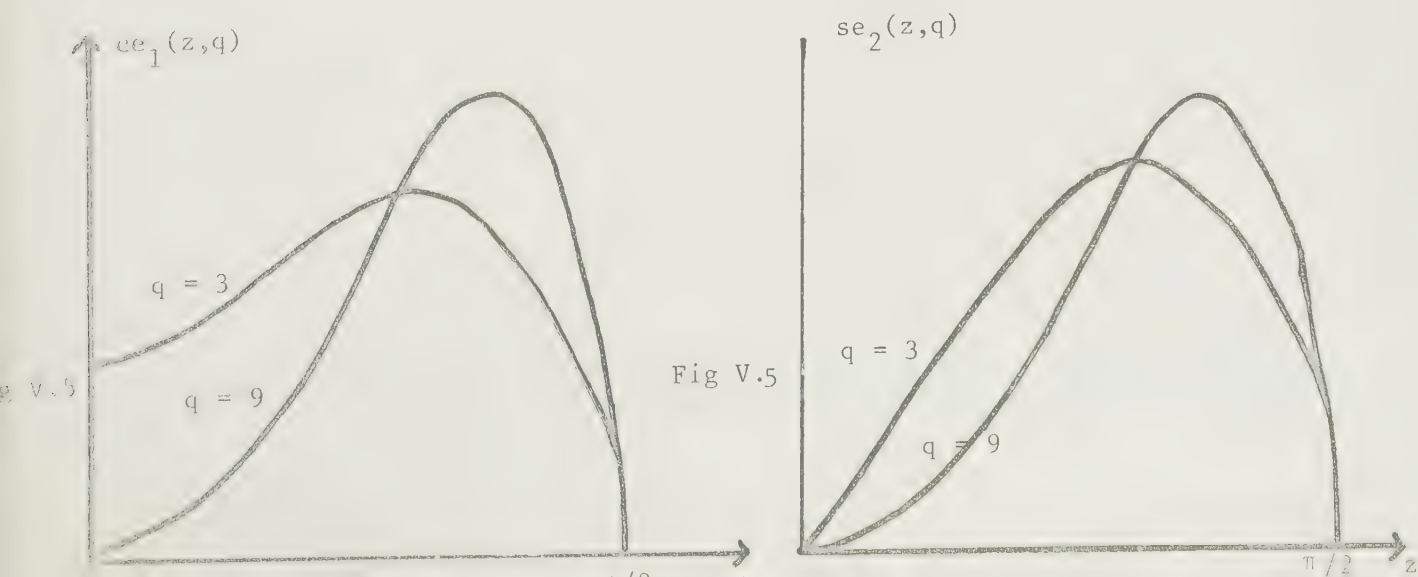


Fig V.5

Fonction de Mathieu $ce(z, q)$ - coefficients du développement

q	A_0	$-A_2$	A_4	$-A_6$	A_8	$-A_{10}$	A_{12}	$-A_{14}$	A_{16}
1	0,6729	0,3063	0,0186	0,0005					
2	0,6224	0,4712	0,0541	0,0028					
3	0,5856	0,5532	0,0892	0,0069	0,0003				
4	0,5597	0,5989	0,1205	0,0120	0,0007				
5	0,5406	0,6271	0,1479	0,0178	0,0012				
6	0,5257	0,6457	0,1719	0,0240	0,0020	0,0001			
7	0,5137	0,6586	0,1931	0,0305	0,0029	0,0001			
8	0,5037	0,6679	0,2119	0,0370	0,0040	0,0003			
9	0,4952	0,6747	0,2287	0,0436	0,0051	0,0004			
10	0,4877	0,6798	0,2438	0,0501	0,0065	0,0005			
12	0,4753	0,6865	0,2697	0,0628	0,0094	0,0009			
14	0,4651	0,6903	0,2913	0,0749	0,0126	0,0014	0,0001		
16	0,4566	0,6923	0,3095	0,0864	0,0160	0,0020	0,0002		
18	0,4493	0,6932	0,3251	0,0973	0,0196	0,0028	0,0002		
20	0,4429	0,6934	0,3385	0,1075	0,0233	0,0036	0,0004		
24	0,4321	0,6924	0,3607	0,1262	0,0308	0,0054	0,0007		
30	0,4193	0,6891	0,3857	0,1504	0,0421	0,0087	0,0013	0,0001	

Tableau V. 1 (les calculs ont été faits avec $A_{16} = 0$)

q	Valeur de l'énergie		Valeur de $\varepsilon A_{2r} \cos 2rz$ pour		
	- a	- Correction	z = 0,31416	max z = 1,5708	z = 3,1416
1	0,4556	0,3635	0,4310	0,9984	0,3848
2	1,5139	0,2263	0,2588	1,1508	0,2026
3	2,8343	0,1167	0,1674	1,2353	0,1149
4	4,2805	0,0600	0,1155	1,2919	0,0699
5	5,8000	0,0310	0,0835	1,3348	0,0447
6	7,3688	0,0172	0,0624	1,3696	0,0298
7	8,9737	0,0096	0,0478	1,3992	0,0205
8	10,6067	0,0055	0,0374	1,4250	0,0144
9	12,2624	0,0033	0,0297	1,4479	0,0104
10	13,9369	0,0019	0,0239	1,4686	0,0076
12	17,3321	0,0007	0,0159	1,5049	0,0042
14	20,7759	0,0003	0,0110	1,5360	0,0024
16	24,2586	0,0001	0,0078	1,5633	0,0015
18	27,7728	0	0,0056	1,5877	0,0009
20	31,3133	0	0,0041	1,6098	0,0006
24	38,4594	0	0,0023	1,6487	0,0002
30	49,3023	0	0,0011	1,6972	0,0000

Tableau V. 2

- III PARTIE -

MODELE TRIDIMENSIONNEL

CAS DU LITHIUM METALLIQUE

- CHAPITRE VI -

STRUCTURE CRISTALLINE DU LITHIUMVI. 1 - RESEAU DIRECT - RESEAU RECIPROQUE

Le lithium cristallise dans le système cubique et son réseau direct est du type cubique centré. En partant d'un des noeuds du réseau, chacun des autres noeuds peut être obtenu à partir du vecteur de translation.

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{VI.1}$$

Les vecteurs de base $\vec{a}_i$ sont définis à partir de la constante du réseau a_0 , (pour le lithium $a_0 = 6,5920$ u.a.) et des vecteurs unitaires $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ par [30-65]

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \frac{a_0}{2} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a_0}{2} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a_0}{2} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \end{aligned} \quad \text{VI.2}$$

Les vecteurs de translation élémentaire dans le réseau réciproque sont $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ tels que

$$\vec{a}_j \cdot \vec{b}_i = \delta_{ij} \quad \text{VI.3}$$

Le réseau réciproque correspond au réseau cubique face centrée dont les vecteurs de base sont

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{a_0} (\vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{1}{a_0} (\vec{i} + \vec{k})$$

VI.4

$$\vec{b}_3 = \frac{1}{a_0} (\vec{i} + \vec{j})$$

La première zone de Brillouin est alors limitée par les plans médiateurs des 12 vecteurs $\vec{k}_m = \frac{2\pi}{a} (\pm \vec{i} \pm \vec{j})$; $\frac{2\pi}{a} (\pm \vec{i} \pm \vec{k})$; $\frac{2\pi}{a} (\pm \vec{j} \pm \vec{k})$. Les figures VI.1 représentent ces différentes cellules et la dénomination de certains points de haute symétrie pour la première zone de Brillouin (notations de B.S.W.).

Le vecteur d'onde $\vec{k}$ est donné par

$$\vec{k} = 2\pi (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3)$$

VI.5

VI. 2 - GROUPE D'ESPACE

comprend toutes les transformations spatiales qui laissent le cristal inchangé. Le lithium possède un groupe d'espace symmorphique, c'est-à-dire que toute opération du groupe est une opération du groupe ponctuel associé à une translation élémentaire du réseau ; c'est le groupe O_h^9 (I m 3m).

Le groupe d'espace étant constitué par la combinaison des opérations de réflexion et de rotation avec celle de translation, le groupe ponctuel associé est O_h .

Les 48 éléments de ce groupe sont rangés en 10 classes. Les 24 premières opérations du groupe sont identiques à celle du groupe T_d , les 24 autres s'en déduisent par l'opération supplémentaire d'inversion.

Les différents éléments de symétrie sont notés comme suit (Symboles de Seitz).

- δ_{2i} ($i = x, y, z$) Rotation d'ordre 2 autour des axes Ox, Oy, Oz
- $\delta_{2i} = (\delta_{4i})^2$ ($i = x, y, z$)
- $\delta_{3s}, \delta_{3s}^{-1}$ ($s = xyz, \bar{x}yz, x\bar{y}z, xy\bar{z}$) Rotation de 120° autour des diagonales du cube.
- δ_{2p} ($p = xy, yz, xz, \bar{x}\bar{y}, \bar{y}\bar{z}, \bar{x}\bar{z}$) Rotation de 180° autour d'axes bissectant deux axes de coordonnées.

$\sim$ Inversion

$$\sigma_{4i} = \sim \cdot \delta_{4i} \quad \rho_i = \sim \cdot \delta_{2i}$$

$$\sigma_{6s} = \sim \cdot \delta_{3s} \quad \rho_p = \sim \cdot \delta_{2p}$$

Le tableau |VI.1| donne les 48 opérations du groupe, ainsi que le résultat de l'opération considérée sur le point courant de coordonnées xyz .

VI. 3 - GROUPE DU VECTEUR $\vec{k}$ (G_k)

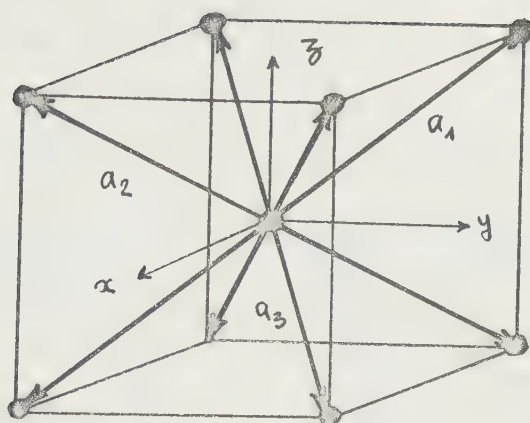
Les opérations qui laissent un vecteur $\vec{k}$ donné inchangé, forment en général un sous-groupe du groupe ponctuel, appelé groupe du vecteur d'onde $\vec{k}$. C'est-à-dire qu'à tout vecteur $\vec{k}$ du réseau réciproque, on associe le sous-groupe G_k du groupe

du cristal qui laisse invariant $\vec{k}$ ou le transforme en un vecteur équivalent qui se déduit de $\vec{k}$ par une translation primitive du réseau réciproque.

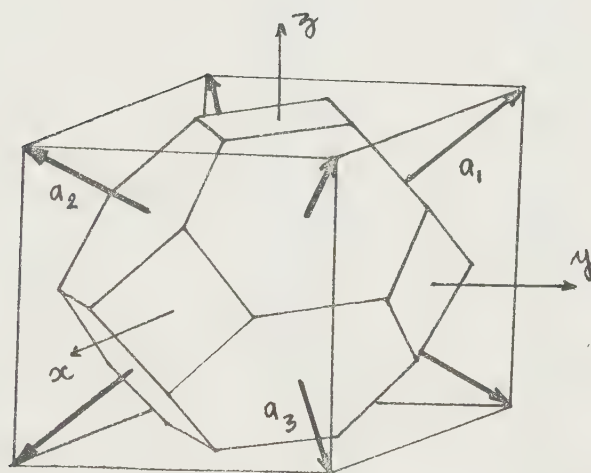
Les opérations de rotations et de réflexion dans l'espace réciproque sont les mêmes que celles produites dans l'espace ordinaire par les opérations inverses du groupe ponctuel. Pour ce qui est des opérations de translation, dans l'espace réel et dans l'espace réciproque, les opérations transformées se présentent différemment. Les effets de la translation dans le réseau réciproque ne font qu'introduire un facteur constant qui multiplie la fonction d'onde.

L'existence de positions spéciales du vecteur $\vec{k}$ permet l'utilisation de certaines symétries et une réduction des dimensions des représentations irréductibles des fonctions d'onde.

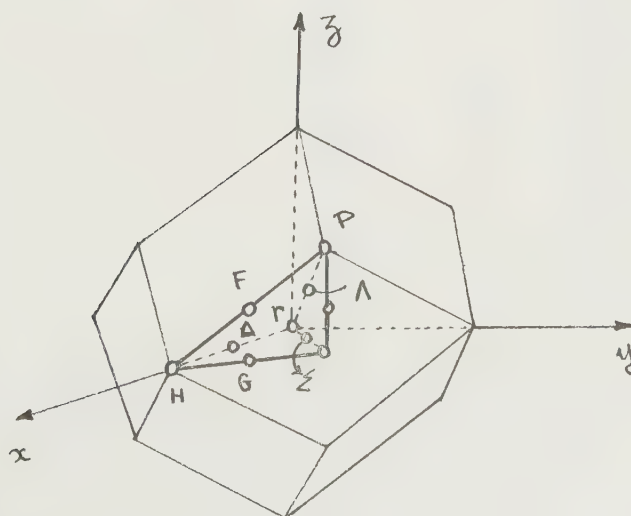
Les tables de caractère et les éléments de matrice des représentations irréductibles sont données, pour différents points de haute symétrie de la zone de Brillouin dans les tableaux suivants |Tableaux VI.2, VI.3, VI.4, VI.5|.



Reseau direct



Cellule de Wigner-Seitz



Zone de Brillouin

Fig. VI.1

L_S	Classe	Opération L_S	$L_S^{-1} r$	L_S	Classe	Opération L_S	$L_S^{-1} r$
L_1	E	(I, 0)	x y z	L_{25}	J	(ν , 0)	$\bar{x} \bar{y} \bar{z}$
L_2	C_4^2	$(\delta_{2z}, 0)$	$\bar{x} \bar{y} z$	L_{26}	JC_4^2	$(p_z, 0)$	x y $\bar{z}$
L_3		$(\delta_{2x}, 0)$	x $\bar{y} \bar{z}$	L_{27}		$(P_x, 0)$	$\bar{x} y z$
L_4		$(\delta_{2y}, 0)$	$\bar{x} y \bar{z}$	L_{28}		$(P_y, 0)$	x $\bar{y} z$
L_5	JC_4	$(\sigma_{4z}^{-1}, 0)$	y $\bar{x} \bar{z}$	L_{29}	C_4	$(\delta_{4z}^{-1}, 0)$	$\bar{y} x z$
L_6		$(\sigma_{4z}, 0)$	$\bar{y} x \bar{z}$	L_{30}		$(\delta_{4z}, 0)$	y $\bar{x} z$
L_7		$(\sigma_{4x}^{-1}, 0)$	$\bar{x} z \bar{y}$	L_{31}		$(\delta_{4x}^{-1}, 0)$	x $\bar{z} y$
L_8		$(\sigma_{4x}, 0)$	$\bar{x} \bar{z} y$	L_{32}		$(\delta_{4x}, 0)$	x z $\bar{y}$
L_9		$(\sigma_{4y}^{-1}, 0)$	$\bar{z} \bar{y} x$	L_{33}		$(\delta_{4y}^{-1}, 0)$	z y $\bar{x}$
L_{10}		$(\sigma_{4y}, 0)$	z $\bar{y} \bar{x}$	L_{34}		$(\delta_{4y}, 0)$	$\bar{z} y x$
L_{11}	JC_2	$(P_{xy}, 0)$	$\bar{y} \bar{x} z$	L_{35}	C_2	$(\delta_{2xy}, 0)$	y x $\bar{z}$
L_{12}		$(P_{xz}, 0)$	$\bar{z} y \bar{x}$	L_{36}		$(\delta_{2xy}, 0)$	z $\bar{y} x$
L_{13}		$(P_{yz}, 0)$	x $\bar{z} \bar{y}$	L_{37}		$(\delta_{2yz}, 0)$	$\bar{x} z y$
L_{14}		$(P_{xy}, 0)$	y x z	L_{38}		$(\delta_{2xy}, 0)$	$\bar{y} \bar{x} \bar{z}$
L_{15}		$(P_{xz}, 0)$	z y x	L_{39}		$(\delta_{2xz}, 0)$	$\bar{z} \bar{y} \bar{x}$
L_{16}		$(P_{yz}, 0)$	x z y	L_{40}		$(\delta_{2yz}, 0)$	$\bar{x} \bar{z} \bar{y}$
L_{17}	C_3	$(\sigma_{3xyz}^{-1}, 0)$	z x y	L_{41}	JC_3	$(\sigma_{6xyz}^{-1}, 0)$	$\bar{z} \bar{x} \bar{y}$
L_{18}		$(\delta_{3xyz}, 0)$	y z x	L_{42}		$(\sigma_{6xyz}, 0)$	$\bar{y} \bar{z} \bar{x}$
L_{19}		$(\sigma_{3xyz}^{-1}, 0)$	z $\bar{x} \bar{y}$	L_{43}		$(\sigma_{6xyz}^{-1}, 0)$	$\bar{z} x y$
L_{20}		$(\delta_{3xyz}, 0)$	$\bar{y} \bar{z} x$	L_{44}		$(\sigma_{6xyz}, 0)$	y z $\bar{x}$
L_{21}		$(\sigma_{3xyz}^{-1}, 0)$	$\bar{z} \bar{x} y$	L_{45}		$(\sigma_{6xyz}^{-1}, 0)$	z x $\bar{y}$
L_{22}		$(\delta_{3xyz}, 0)$	$\bar{y} z \bar{x}$	L_{46}		$(\sigma_{6xyz}, 0)$	y $\bar{z} x$
L_{23}		$(\sigma_{3xyz}^{-1}, 0)$	$\bar{z} x \bar{y}$	L_{47}		$(\sigma_{6xyz}^{-1}, 0)$	z $\bar{x} y$
L_{24}		$(\delta_{3xyz}, 0)$	y $\bar{z} \bar{x}$	L_{48}		$(\sigma_{6xyz}, 0)$	$\bar{y} z x$

Tableau VI.1 - Groupe de symetrie O_h

Γ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_{12} 11$	1	1	1	1	α	α	1	1	α	α	α	α	1	α	α	1	α	α	α	α	α	α	α	α
$\Gamma_{12} 21$	0	0	0	0	- β	- β	0	0	- β	- β	- β	- β	0	- β	- β	0	- β	- β	- β	- β	- β	- β	- β	- β
$\Gamma_{12} 12$	0	0	0	0	- β	- β	0	0	- β	- β	- β	- β	0	- β	- β	0	- β	- β	- β	- β	- β	- β	- β	- β
$\Gamma_{12} 22$	1	1	1	1	- α	- α	-1	-1	- α	- α	- α	- α	-1	- α	- α	-1	- α	- α	- α	- α	- α	- α	- α	- α
$\Gamma_{25} 21$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{25} 31$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{25} 12$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{25} 23$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{25} 33$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15} 24$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15} 32$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15} 13$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15} 23$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{11} 33$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Γ_3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau VI.2 - POINT DE SYMETRIE Γ [Groupe O_h^9] ($\alpha = -\frac{1}{2}$; $\beta = -\frac{\sqrt{3}}{2}$)

(Pour les représentations irréductibles $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_{12}, \Gamma_{15}, \Gamma_{25}, \Gamma_{33}$, les éléments de matrice pour les opérations [25-48] sont identiques. Pour les représentations irréductibles $\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_9, \Gamma_{10}, \Gamma_{11}, \Gamma_{12}, \Gamma_{13}, \Gamma_{14}, \Gamma_{15}, \Gamma_{16}, \Gamma_{17}, \Gamma_{18}, \Gamma_{19}, \Gamma_{20}, \Gamma_{21}, \Gamma_{22}, \Gamma_{23}, \Gamma_{24}$, les éléments de matrice pour les opérations [1-24] sont identiques, pour les 24 autres on doit procéder à un changement de signe).

VI.7

	E	JC_2			C_3	
	L_1	L_{14}	L_{15}	L_{16}	L_{17}	L_{18}
Λ_1	1	1	1	1	1	1
Λ_2	1	-1	-1	-1	1	1
$(\Lambda_3)_{11}$	1	-1/2	-1/2	1	-1/2	-1/2
$(\Lambda_3)_{21}$	0	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	0	$-\sqrt{3}/2$	$\sqrt{3}/2$
$(\Lambda_3)_{12}$	0	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$	0	$\sqrt{3}/2$	$-\sqrt{3}/2$
$(\Lambda_3)_{22}$	1	1/2	1/2	1	-1/2	-1/2
$X(\Lambda_3)$		0	0	0	-1	-1

Tableau VI. 3 - Point de symétrie Λ [Groupe C_{3v}]

	E	C_4^2	JC_2		JC_4^2		C_4	
	L_1	L_3	L_{13}	L_{16}	L_{26}	L_{28}	L_{31}	L_{32}
Δ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Δ_2'	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Δ_2	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Δ_1'	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$(\Delta_5)_{11}$	1	-1	0	0	1	-1	0	0
$(\Delta_5)_{21}$	0	0	-1	1	0	0	-1	1
$(\Delta_5)_{12}$	0	0	-1	1	0	0	0	0
$(\Delta_5)_{22}$	1	-1	0	0	-1	1	0	0
$X(\Delta_5)$	2	-2	0	0	0	0	0	0

Tableau VI. 4 - Point de symétrie Δ [Groupe C_{4v}]

	L_1	L_{14}	L_{26}	L_{35}
Σ_1	1	1	1	1
Σ_2	1	-1	-1	1
Σ_3	1	1	-1	-1
Σ_4	1	-1	1	-1

- CHAPITRE VII -

RECHERCHE DES FONCTIONS SYMETRIQUESVII. 1 - METHODE DES OPERATEURS DE PROJECTION

La méthode variationnelle permet, dans les calculs de structure de bande, d'écrire la fonction d'onde

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{VII. 1}$$

Les coefficients C_i étant déterminés par le procédé variationnel, c'est-à-dire par la recherche de l'extremum de

$$\lambda = \frac{\sum_{k,g} \langle \psi_k | H | \psi_g \rangle}{\sum_{\ell,m} \langle \psi_\ell | \psi_m \rangle} \quad \text{VII. 2}$$

La théorie de la représentation nous permet d'affirmer que, pour H invariant sous l'action des opérateurs du groupe, les fonctions propres de H sont des fonctions de base des représentations irréductibles du groupe, la dimension de la représentation étant égale à la dégénérescence des niveaux énergétiques qui lui sont associés. Ainsi pour un vecteur d'onde $\vec{k}$ donné, et le groupe correspondant, à partir d'un ensemble de fonctions que nous appellerons non symétriques ϕ_i , on construit un autre ensemble de fonctions $f_{j\ell}^{(P)}$, fonctions de base de la représentation irréductible considérée.

La méthode des opérateurs de projection [65] permet de construire ces fonctions de base pour les différentes représentations irréductibles.

$$f_{j\ell}^{(p)} = \frac{n_p}{g_k} \sum_{R_i} \Gamma_p(R_i)_{j\ell}^* R_i \phi \quad \text{VII. 3}$$

Dans cette relation

R_i représente le $i^{\text{ième}}$ opérateur du groupe

$\Gamma_p(R_i)_{j\ell}$ c'est le $(j, \ell)^{\text{ième}}$ élément matriciel de cet opérateur

g_k correspond à l'ordre du groupe

Enfin la représentation irréductible est notée p .

La fonction $f_{j\ell}^{(p)}$ est la $j^{\text{ième}}$ fonction associée de l'ensemble des fonctions de base pour la $p^{\text{ième}}$ représentation irréductible du groupe.

La recherche de l'extrema de la fonction (VII. 2) conduit au calcul d'intégrales de la forme

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) d\tau \quad \text{VII. 4}$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^*(r) H \phi_j(r) d\tau \quad \text{VII. 5}$$

Les fonctions qui interviennent dans ces relations sont soit des fonctions de type atomique, soit des ondes planes. Etudions l'action de l'opérateur de projection sur de telles ondes.

VII. 2 - SYMETRISATION D'UNE ONDE DE TYPE ATOMIQUE

Prenons comme fonction non symétrique, la fonction de Bloch

$$\phi(r) = \sum_j u_q(\vec{r} - \vec{r}_j) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_j) \quad \text{VII. 6}$$

$\vec{r}_j$ correspond à la translation élémentaire du réseau et l'indice q remplace les trois nombres quantiques $n\ell m$. Nous supposons que ce genre de fonctions ne s'étend pas au-delà d'une certaine limite de façon qu'il n'y ait pas recouvrement entre sites voisins.

En faisant le remplacement dans l'équation (VII. 3) il vient :

$$\begin{aligned} f_{j\ell}^{(p)} &= \frac{n_p}{g_k} \sum_{R_i} \Gamma_p(R_i)_{j\ell}^* R_i \sum_m u_q(\vec{r} - \vec{r}_m) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_m) \\ &= \frac{n_p}{g_k} \sum_{R_i} \Gamma_p(R_i)_{j\ell}^* \sum_m u_q(R_i^{-1} \vec{r} - \vec{r}_m) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_m) \quad \text{VII. 7} \end{aligned}$$

VII. 3 - SYMETRISATION D'UNE ONDE PLANE

L'onde plane non symétrisée est de la forme

$$\phi(\vec{r}) = \exp[i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}]$$

$\vec{g}$ étant un des vecteurs du réseau réciproque.

En remplaçant dans l'équation (VII.3) il vient

$$\begin{aligned} f_{j\ell}^{(p)} &= \frac{n_p}{\Omega_k} \sum_{R_i} \Gamma_p (R_i)^* R_i \exp \left| i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right| \\ &= \frac{n_p}{\Omega_k} \sum_{R_i} \Gamma_p (R_i)^*_{j\ell} \exp \left| i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot R_i^{-1} \vec{r} \right| \end{aligned} \quad \text{VII. 8}$$

Posons $S_i = R_i^{-1}$ et utilisons le fait que les matrices sont unitaires.

$\Gamma_p (R_i)^* = \Gamma_p (S_i)^{-1*} = \Gamma_p (S_i) \mid$. Nous obtenons

$$f_{j\ell}^{(p)} = \frac{n_p}{\Omega_k} \sum_{S_i} \Gamma_p (S_i) \exp \left| i S_i^{-1} (\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r} \right| \quad \text{VII. 9}$$

Les fonctions non symétrisées sont des fonctions de Bloch et sont par conséquent solutions de l'équation de Schrödinger pour un modèle périodique. On peut montrer que les fonctions symétrisées, définies à partir de fonctions non symétrisées de Bloch, sont aussi des fonctions de type Bloch.

VII. 4 - METHODE DE CALCUL DE CERTAINES INTEGRALES

Trois théorèmes importants vont nous permettre des simplifications considérables dans le calcul des intégrales définies précédemment S_{ij} et H_{ij} .

Théorème I : Si $p(\vec{r})$ et $q(\vec{r})$ sont des fonctions de Bloch, on peut écrire

$$\int_{\text{cristal}} p^*(\vec{r}) O_p q(\vec{r}) d\tau = N \int_{\text{cellule}} p^*(\vec{r}) O_p q(\vec{r}) d\tau \quad \text{VII.10}$$

N représentant le nombre de cellules du cristal, et O_p étant un opérateur tel que

$$O_p (\vec{r} + \vec{t}) = O_p (\vec{r})$$

Théorème II : Si O_p est un opérateur invariant du groupe, et si

$$f_j^{(p)} = \frac{n_p}{\Omega_k} \sum_{R_i} \Gamma (R_i)^*_{jj} R_i \phi_j$$

alors

$$\int_{\text{cellule}} f_j^* (\vec{r}) O_p f_k (\vec{r}) d\tau = \int f_j^* (\vec{r}) O_p \phi_k (\vec{r}) d\tau = \int \phi_j^* (\vec{r}) O_p f_k (\vec{r}) d\tau$$

VII. 11

Théorème III : Etant donné un groupe d'ordre g_k , et deux représentations irréductibles Γ^p et Γ^q du groupe, de dimensions respectives n_p et n_q

$$\sum_{R_i} \Gamma^{(p)}(R_i)_{ij}^* \Gamma^{(q)}(R_i)_{kl} = \delta_{ik} \delta_{jl} \delta_{pq} \frac{g_k}{n_p} \quad \text{VII. 12}$$

Pour terminer cette partie de calcul donnons sans démonstration la valeur de l'intégrale

$$I = \int f_j^{(\alpha)} \star O_p h_{j'}^{(\alpha')} d\tau$$

dans laquelle $f_j^{(\alpha)}$ et $h_{j'}^{(\alpha')}$ sont deux ensembles de fonctions de base pour les représentations α et α' , j étant une des valeurs allant de 1 à n_α (n_α , dimension de la représentation), l'opérateur O_p commutant avec toutes les opérations du groupe.

$$I = \int f_j^{(\alpha)} \star O_p h_{j'}^{(\alpha')} d\tau = 0 \quad \text{si } j \neq j' \text{ et } \alpha \neq \alpha' \quad \text{VII. 13}$$

VII. 5 - DETERMINATION DE CES FONCTIONS ; DETAIL DES CALCULS

Nous choisissons comme fonctions de base pour la méthode OPW (décrite ultérieurement), six ensembles d'ondes planes, que nous pouvons écrire d'une façon générale sous la forme

$$W_r = \exp [i \vec{k} \cdot \vec{r}] \quad \text{VII. 14}$$

Le vecteur d'onde $\vec{k}$ étant donné par la relation (VI. 5)

Nous représenterons symboliquement l'ensemble des ondes

$$W_r = \exp \left[\frac{2i\pi}{a_0} (h_1 x + h_2 y + h_3 z) \right]$$

par $\langle h_1 h_2 h_3 \rangle$

De la sorte, ces six ensembles d'ondes pourront s'écrire

$\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 211 \rangle$, $\langle 220 \rangle$.

Pour différentier chacune de ces ondes à l'intérieur de chaque ensemble, nous pourrions utiliser le tableau [VII-6] qui à toute valeur r de W_r , fait correspondre une onde particulière.

Ce choix étant fait, et comme nous sommes dans le cas d'un groupe spatial symmorphe, nous pouvons rechercher la composition de la représentation complètement réduite équivalente à la représentation proposée $\mathcal{D}$. Nous l'écrivons

$$\mathcal{D} = \sum_{\gamma} n_{\gamma} \mathcal{D}_{\gamma} \quad \text{VII.15}$$

avec

$$n_{\gamma} = \frac{1}{q_k} \sum_{\gamma} g_j X_j^{\Gamma} X_j^{* \gamma} \quad \text{VII. 16}$$

g_j représentant le nombre d'éléments de la classe j .

χ_j^{Γ} et χ_j^{γ} désignant respectivement les caractères de la représentation $\mathcal{D}$ du groupe fini et ceux des représentations irréductibles de la décomposition.

Finalement, grâce à l'emploi des tables de caractères, nous pouvons réunir sous forme de tableaux les différentes représentations irréductibles en indiquant le nombre de ces représentations intervenant dans la décomposition. [Tableaux VII 7 à VII 10]. Le groupe des tableaux (a) donne, pour chaque ensemble d'ondes, la relation générale n_{γ} , et le groupe (b) la représentation complètement réduite pour le point de symétrie choisi.

Ainsi, si nous prenons le point de symétrie Γ , et avec les ondes précédemment définies comme fonctions de base, nous aboutirons à un déterminant du 68e ordre que nous pourrions décomposer en

- 1 déterminant d'ordre 6
- 1 déterminant d'ordre 2
- 1 déterminant d'ordre 2
- 2 déterminants égaux d'ordre 5
- 3 déterminants égaux d'ordre 7
- 3 déterminants égaux d'ordre 5
- 3 déterminants égaux d'ordre 3
- 3 déterminants égaux d'ordre 1

et si nous ne considérons que les points de symétrie $\Gamma_1, \Delta_1, \Lambda_1, \Sigma_1$, nous aurons à factoriser quatre déterminants d'ordre respectif 6, 18, 20, 26.

Il reste maintenant à préciser les combinaisons d'ondes planes qui serviront à la construction du déterminant séculaire.

Nous avons vu que l'opérateur de projection (VII.3) permet de construire à partir de fonctions de base, quelconques, des fonctions adaptées à la symétrie du problème. Nous appliquerons donc cet opérateur aux différents ensembles d'ondes planes.

Les tableaux [VII 11 à VII 14] mettent en relief le comportement des différentes ondes sous l'action des opérateurs R_i du groupe ponctuel du vecteur $\vec{k}$ associé au groupe d'espace considéré.

L'application des éléments matriciels $\Gamma_p(R_i)_{j\ell}$ donnés dans les tableaux [VII 2 à VII 5] permet enfin la détermination des combinaisons d'ondes planes conduisant à des fonctions adaptées.

Ces différentes opérations permettent la construction de la matrice (DEV) de changement de base donnée tableau [VII 15]. Cette matrice (68 x 68) a été comprimée dans ce tableau pour des raisons évidentes de place.

Pour que le déterminant séculaire $|D|$ se factorise, il suffit maintenant d'utiliser ces fonctions symétrisées, c'est-à-dire transformer la matrice D par la matrice orthogonale (DEV) de changement de base.

$$\bar{D} = (DEV) D (DEV)^{-1}$$

$$\bar{D} = (DEV) D (DEB)$$

(notations du programme de calcul).

Table de conversion pour les ondes W_r

$r \begin{smallmatrix} \text{de} \\ W_r \end{smallmatrix}$ \ g	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 200 \rangle$	$\langle 211 \rangle$	$\langle 220 \rangle$
1	100	110	111	200	211	220
2	010	101	$\bar{1}11$	020	121	202
3	001	011	$\bar{1}\bar{1}1$	002	112	022
4	$\bar{1}00$	$\bar{1}\bar{1}0$	11 $\bar{1}$	$\bar{2}00$	$\bar{2}11$	$\bar{2}20$
5	0 $\bar{1}0$	10 $\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	0 $\bar{2}0$	$\bar{1}21$	$\bar{2}02$
6	00 $\bar{1}$	01 $\bar{1}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	00 $\bar{2}$	$\bar{1}12$	0 $\bar{2}2$
7		$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$		$\bar{2}\bar{1}1$	$\bar{2}\bar{2}0$
8		$\bar{1}01$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$		$\bar{1}2\bar{1}$	$\bar{2}0\bar{2}$
9		0 $\bar{1}\bar{1}$			$\bar{1}\bar{1}2$	0 $\bar{2}\bar{2}$
10		$\bar{1}\bar{1}0$			$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{2}\bar{2}0$
11		$\bar{1}0\bar{1}$			$\bar{1}2\bar{1}$	$\bar{2}0\bar{2}$
12		0 $\bar{1}\bar{1}$			$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	0 $\bar{2}\bar{2}$
13					$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$	
14					$\bar{1}2\bar{1}$	
15					$\bar{1}\bar{1}2$	
16					$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$	
17					$\bar{1}2\bar{1}$	
18					$\bar{1}\bar{1}2$	
19					$\bar{1}\bar{1}2$	
20					$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$	
21					$\bar{1}2\bar{1}$	
22					$\bar{1}\bar{1}2$	
23					$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$	
24					$\bar{1}2\bar{1}$	

Tableau VII. 6

Représentation Γ

Décomposition en représentations irréductibles

a)

$\langle 100 \rangle$	$1/8 [X_E^{\gamma} + X_{C_4}^{\gamma} + 2 X_{JC_2}^{\gamma} + 2 X_{JC_4}^{\gamma} + 2 X_{C_4}^{\gamma}]$
$\langle 110 \rangle$	$1/4 [X_E^{\gamma} + X_{JC_4}^{\gamma} + X_{C_2}^{\gamma} + X_{JC_2}^{\gamma}]$
$\langle 111 \rangle$	$1/6 [X_E^{\gamma} + 3 X_{JC_2}^{\gamma} + 2 X_{C_3}^{\gamma}]$
$\langle 200 \rangle$	$1/8 [X_E^{\gamma} + X_{C_4}^{\gamma} + 2 X_{JC_2}^{\gamma} + 2 X_{JC_4}^{\gamma} + 2 X_{C_4}^{\gamma}]$
$\langle 211 \rangle$	$1/2 [X_E^{\gamma} + X_{JC_2}^{\gamma}]$
$\langle 220 \rangle$	$1/4 [X_E^{\gamma} + X_{JC_2}^{\gamma} + X_{JC_4}^{\gamma} + X_{C_2}^{\gamma}]$

b)

ε	Représentations irréductibles									
	Γ_1	Γ_2	Γ_{25}	Γ_{15}	Γ_{12}	Γ_{12}	Γ_{25}	Γ_{15}	Γ_1	Γ_2
$\langle 100 \rangle$	1			1		1				
$\langle 110 \rangle$	1		1	1		1	1			
$\langle 111 \rangle$	1	1	1	1						
$\langle 200 \rangle$	1			1		1				
$\langle 211 \rangle$	1	1	2	2	1	1	1	1		
$\langle 220 \rangle$	1		1	1		1	1			
Total	6	2	5	7	1	5	3	1	0	0

Tableau VII. 7

Représentation Δ

Décomposition en représentations irréductibles

a)

$\langle 100 \rangle$	$\frac{1}{8} [6 X_E^{\gamma} + 2 X_{C_2}^{\gamma} + 4 X_{JC_2}^{\gamma} + 8 X_{JC_4}^{\gamma} + 4 X_{C_4}^{\gamma}]$
$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{8} [12 X_E^{\gamma} + 4 X_{JC_2}^{\gamma} + 8 X_{JC_4}^{\gamma}]$
$\langle 111 \rangle$	$\frac{1}{8} [8 X_E^{\gamma} + 8 X_{JC_2}^{\gamma}]$
$\langle 200 \rangle$	$\frac{1}{8} [6 X_E^{\gamma} + 2 X_{C_2}^{\gamma} + 4 X_{JC_2}^{\gamma} + 8 X_{JC_4}^{\gamma} + 4 X_{C_4}^{\gamma}]$
$\langle 211 \rangle$	$\frac{1}{8} [24 X_E^{\gamma} + 6 X_{JC_2}^{\gamma}]$
$\langle 220 \rangle$	$\frac{1}{8} [12 X_E^{\gamma} + 4 X_{JC_2}^{\gamma} + 8 X_{JC_4}^{\gamma}]$

b)

g	Représentations irréductibles				
	Δ_1	Δ_2^*	Δ_2	Δ_5	Δ_1^*
$\langle 100 \rangle$	3	0	1	1	0
$\langle 110 \rangle$	3	1	2	3	0
$\langle 111 \rangle$	2	2	0	2	0
$\langle 200 \rangle$	3	0	1	1	0
$\langle 211 \rangle$	4	4	2	6	2
$\langle 220 \rangle$	3	1	2	3	0
Total	18	8	8	16	2

Tableau VII. 8

Représentation Λ
Décomposition en représentations irréductibles

a)

$\langle 100 \rangle$	$\frac{1}{6} [6 X_E^{\star \gamma} + 6 X_{JC_2}^{\star \gamma}]$
$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{6} [12 X_E^{\star \gamma} + 6 X_{JC_2}^{\star \gamma}]$
$\langle 111 \rangle$	$\frac{1}{6} [8 X_E^{\star \gamma} + 4 X_{C_3}^{\star \gamma} + X_{JC_2}^{\star \gamma}]$
$\langle 200 \rangle$	$\frac{1}{6} [6 X_E^{\star \gamma} + 6 X_{JC_2}^{\star \gamma}]$
$\langle 211 \rangle$	$\frac{1}{6} [24 X_E^{\star \gamma} + 12 X_{JC_2}^{\star \gamma}]$
$\langle 220 \rangle$	$\frac{1}{6} [12 X_E^{\star \gamma} + 6 X_{JC_2}^{\star \gamma}]$

b)

ξ	Représentations irréductibles		
	Λ_1	Λ_2	Λ_3
$\langle 100 \rangle$	2	0	2
$\langle 110 \rangle$	3	1	4
$\langle 111 \rangle$	4	0	2
$\langle 200 \rangle$	2	0	2
$\langle 211 \rangle$	6	2	8
$\langle 220 \rangle$	3	1	4
Total	20	4	22

Tableau VII. 9

Représentation Σ

a)

Décomposition en représentations irréductibles

$\langle 100 \rangle$	$1/4 [6 X_E^{\Sigma \gamma} + 2 X_{JC_2}^{\Sigma \gamma} + 4 X_{JC_4}^{\Sigma \gamma}]$
$\langle 110 \rangle$	$1/4 [12 X_E^{\Sigma \gamma} + 2 X_{JC_2}^{\Sigma \gamma} + 4 X_{JC_4}^{\Sigma \gamma} + 2 X_{C_2}^{\Sigma \gamma}]$
$\langle 111 \rangle$	$1/4 [8 X_E^{\Sigma \gamma} + 4 X_{JC_2}^{\Sigma \gamma}]$
$\langle 200 \rangle$	$1/4 [6 X_E^{\Sigma \gamma} + 2 X_{JC_2}^{\Sigma \gamma} + 4 X_{JC_4}^{\Sigma \gamma}]$
$\langle 211 \rangle$	$1/4 [24 X_E^{\Sigma \gamma} + 4 X_{JC_2}^{\Sigma \gamma}]$
$\langle 220 \rangle$	$1/4 [12 X_E^{\Sigma \gamma} + 2 X_{JC_2}^{\Sigma \gamma} + 4 X_{JC_4}^{\Sigma \gamma} + 2 X_{C_2}^{\Sigma \gamma}]$

b)

g	Représentations irréductibles			
	Σ_1	Σ_2	Σ_3	Σ_4
$\langle 100 \rangle$	3	0	1	2
$\langle 110 \rangle$	5	2	2	3
$\langle 111 \rangle$	3	1	3	1
$\langle 200 \rangle$	3	0	1	2
$\langle 211 \rangle$	7	5	7	5
$\langle 220 \rangle$	5	2	2	3
Total	26	10	16	16

Tableau VII. 10

Point de symétrie $\Gamma (0_h^9)$

(Transformation de quelques ondes par application des éléments de symétrie)

<220>	<211>	<200>	<111>	<110>	<100>	
3 2 1	2 1	3 2 1	3 8 1	3 2 1	5 2 1	E
6 5 10	14 13	3 5 4	2 4 7	9 8 10	2 5 4	C_4^2
12 8 7	17 16	6 5 1	4 2 6	12 5 4	2 5 1	
9 11 4	24 23	6 2 4	8 3 5	6 11 7	5 2 4	
8 12 7	16 17	6 1 5	8 2 6	5 12 4	4 1 5	
11 9 4	23 24	6 4 2	5 3 5	11 6 7	1 4 2	JC_4
9 4 11	22 23	2 6 4	2 3 5	6 7 11	3 6 4	
6 10 5	15 13	5 3 4	8 4 7	9 10 8	6 3 4	
10 5 6	14 15	4 5 3	2 4 7	10 8 9	2 5 3	
7 8 12	17 18	1 5 6	4 2 6	12 5 12	2 5 6	
5 6 10	13 14	3 4 5	3 4 7	8 9 10	1 4 5	JC_2
4 11 9	24 22	4 2 6	8 3 5	7 6 6	5 2 6	
12 8 8	18 16	5 6 1	3 2 6	12 4 5	3 6 1	
2 3 1	1 2	3 1 2	2 8 1	2 3 1	4 1 2	
1 2 3	2 3	1 2 3	3 8 1	1 2 3	5 2 3	
3 1 2	3 1	2 3 1	4 8 1	3 1 2	6 3 1	
2 1 3	3 2	1 3 2	4 8 1	2 1 3	6 3 2	C_3
1 3 2	1 3	2 1 3	2 8 1	1 3 2	4 1 3	
8 7 12	18 17	1 6 5	3 2 6	5 12 12	3 6 5	
10 6 5	13 15	5 4 3	3 4 7	10 9 8	1 4 3	
5 10 6	15 14	4 3 5	8 4 7	8 10 9	6 3 5	
4 9 11	23 22	2 4 6	4 3 5	7 6 11	1 4 6	
11 4 9	22 24	4 6 2	2 3 5	11 7 6	3 6 2	
7 12 8	16 18	5 1 6	8 2 6	4 12 5	4 1 6	
12 11 10	21 20	6 5 4	5 1 8	12 11 10	2 5 4	J
9 8 1	11 10	6 2 1	6 7 4	6 5 1	5 2 1	JC_4^2
3 5 4	5 4	3 2 4	7 6 2	3 8 7	5 2 4	
6 2 7	8 7	3 5 1	1 5 3	9 2 4	2 5 1	
5 3 4	4 5	3 4 2	1 6 2	8 3 7	1 4 2	
2 6 7	7 8	3 1 5	7 5 3	2 9 4	4 1 5	C_4
6 7 2	9 7	5 3 1	6 5 3	9 4 2	6 3 1	
9 1 8	12 10	2 6 1	1 7 4	6 1 5	3 6 1	
1 8 9	11 12	2 2 6	6 7 4	1 5 6	5 2 6	
4 5 3	5 6	4 2 3	7 6 2	7 8 3	5 2 3	
8 9 1	10 11	6 1 2	5 7 4	5 6 1	4 1 2	C_2
7 2 6	8 9	1 5 3	1 5 3	4 2 9	2 5 3	
3 4 5	6 4	2 3 4	5 6 2	3 7 8	6 3 4	
11 12 10	20 21	6 4 5	6 1 8	11 12 10	1 4 5	
10 11 12	21 19	4 5 6	5 1 8	10 11 12	2 5 6	
12 10 11	19 20	5 6 4	7 1 8	12 10 11	3 6 4	
11 10 12	19 21	4 6 5	7 1 8	11 10 12	3 6 5	JC_3
10 12 11	20 19	5 4 6	6 1 8	10 12 11	1 4 6	
5 4 3	6 5	4 3 2	5 6 2	8 7 3	6 3 2	
1 9 8	10 12	5 1 6	5 7 4	1 6 5	4 1 6	
8 1 9	12 11	1 6 2	1 7 4	5 1 6	3 6 2	
7 6 2	7 9	5 1 3	7 5 3	4 9 2	4 1 3	
2 7 6	9 8	1 3 5	6 5 3	2 4 9	6 3 5	
4 3 5	4 6	2 4 3	1 6 2	7 3 8	1 4 3	

Tableau VII.11

<100>						E	1	2	3	4	5	6					
						C ₃	3	1	2	6	4	5					
							2	3	1	5	6	4					
JC ₂						1	3	2	4	6	5						
						3	2	1	6	5	4						
						2	1	3	5	4	6						

<110>						E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
						C ₃	2	3	1	8	9	4	5	6	7	11	12	10					
							3	1	2	6	7	8	9	4	5	12	10	11					
JC ₂						2	1	3	5	4	9	8	7	6	11	10	12						
						3	2	1	9	8	7	6	5	4	12	11	10						
						1	3	2	7	6	5	4	9	8	10	12	11						

<111>						E	1	2	3	4	5	6	7	8					
						C ₃	1	4	2	3	6	7	5	8					
							1	3	4	2	7	5	6	8					
JC ₂						1	2	4	3	7	6	5	8						
						1	4	3	2	5	7	6	8						
						1	3	2	4	6	5	7	8						

<200>						E	1	2	3	4	5	6					
						C ₃	3	1	2	6	4	5					
							2	3	1	5	6	4					
JC ₂						1	3	2	4	6	5						
						3	2	1	6	5	4						
						2	1	3	5	4	6						

<211>	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	C ₃	3	1	2	12	10	11	6	4	5	9	7	8	22	23	24	15	13	14	21	19	20	17	18	16
		2	3	1	8	9	7	11	12	10	5	6	4	17	18	16	24	22	23	20	21	19	13	14	15
JC ₂	1	3	2	4	6	5	10	12	11	7	9	8	23	22	24	16	18	17	21	20	19	14	13	15	
	3	2	1	12	11	10	9	8	7	6	5	4	18	17	16	15	14	13	20	19	21	23	22	24	
	2	1	3	8	7	9	5	4	6	11	10	12	14	13	15	24	23	22	19	21	20	18	17	16	

<220>						E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12					
						C ₃	2	3	1	8	9	4	5	6	7	11	12	10					
							3	1	2	6	7	8	9	4	5	12	10	11					
JC ₂						2	1	3	5	4	9	8	7	6	11	10	12						
						3	2	1	9	8	7	6	5	4	12	11	10						
						1	3	2	7	6	5	4	9	8	10	12	11						

Point de symétrie $\Sigma (C_{2v})$

(Transformation des ondes par application des éléments de symétrie)

<100>				E	1	2	3	4	5	6															
				JC ₂	2	1	3	5	4	6															
				JC ₄ ²	1	2	6	4	5	3															
				C ₂	2	1	6	5	4	3															
<110>				E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
				JC ₂	1	3	2	7	6	5	4	9	8	10	12	11									
				JC ₄ ²	1	5	6	4	2	3	7	11	12	10	8	9									
				C ₂	1	6	5	7	3	2	4	12	11	10	9	8									
<111>				E	1	2	3	4	5	6	7	8													
				JC ₂	1	3	2	4	6	5	7	8													
				JC ₄ ²	4	5	6	1	2	3	8	7													
				C ₂	4	6	5	1	3	2	8	7													
<200>				E	1	2	3	4	5	6															
				JC ₂	2	1	3	5	4	6															
				JC ₄ ²	1	2	6	4	5	3															
				C ₂	2	1	6	5	4	3															
<211>	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
	JC ₂	2	1	3	8	7	9	5	4	6	11	10	12	14	13	15	24	23	22	19	21	20	18	17	16
	JC ₄ ²	10	11	12	23	24	22	16	17	18	1	2	3	20	21	19	7	8	9	15	13	14	6	4	5
	C ₂	11	10	12	17	16	18	24	23	22	2	1	3	21	20	19	5	4	6	15	14	13	9	8	7
<220>				E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
				JC ₂	1	3	2	7	6	5	4	9	8	10	12	11									
				JC ₄ ²	1	8	9	4	11	12	7	2	3	10	5	6									
				C ₂	1	9	8	7	12	11	4	3	2	10	6	5									

Tableau VII.14

Eléments de la matrice de changement de base pour les représentations
 $\Gamma_1, \Lambda_1, \Sigma_1, \Delta_1$

	100	110	111	200	211	220
	1 2 3 4 5 6	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	1 2 3 4 5 6 7 8	1 2 3 4 5 6	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	
Γ_1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1
Λ_1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1
Σ_1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1
Δ_1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1

Tableau VII. 15

- CHAPITRE VIII -

LA METHODE O.P.W.

VIII. 1 - POSITION DE LA METHODE

Un état de valence à l'intérieur d'un échantillon cristallin périodique peut être décrit à l'aide d'une série de Fourier. Pour augmenter la convergence de la méthode et alléger par suite les calculs numériques, Herring [31-32] proposa d'orthogonaliser les ondes planes constituant la série de Fourier, aux fonctions d'onde des électrons du coeur ; c'est la méthode des Ondes Planes Orthogonalisées (OPW) [12 - 13 - 51 - 71]

Cette méthode appliquée à des métaux simples, comme à des semi-conducteurs conduit plus ou moins rapidement à des résultats satisfaisants. [48]

Parmi toutes les méthodes de calcul de structure de bande, notre choix s'est porté sur la méthode O.P.W. car, la cellule élémentaire de l'échantillon cristallin étudié, ne présente aucune complexité, et d'autre part le formalisme mathématique de la méthode est assez restreint, ce qui nous a permis d'appliquer facilement cette méthode au cristal choisi.

Il s'agit donc de rechercher des fonctions d'onde de l'électron de valence, de la forme

$$\psi_{\vec{k}_g}^{(p)}(r) = \sum_{\vec{k}_g, t} A_{\vec{k}_g, t}^{(p)} \sum_{R_i} \Gamma_p(R_i)_{j\ell}^* R_i \phi_{\vec{k}_g, t} \quad \text{VIII. 1}$$

solutions de l'équation de Schrödinger monoélectronique.

Les coefficients $A_{\vec{k}_g, t}^{(p)}$ sont solutions du système d'équations suivant

$$\vec{k}_g, \Sigma, t, (H - \epsilon) \vec{k}_g, t, \vec{k}_g, t, A_{\vec{k}_g, t}^{(p)} = 0 \quad \text{VIII. 2}$$

Les valeurs propres sont alors données par le déterminant séculaire

$$\det [(H - \epsilon) \vec{k}_g, t, \vec{k}_g, t] = 0 \quad \text{VIII. 3}$$

Soit

$$\theta_{n\ell m}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_v u_{n\ell m}(\vec{r} - \vec{R}_v) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_v)$$

la fonction d'onde d'un des électrons du coeur, de vecteur d'onde $\vec{k}$. On suppose qu'il n'y a qu'un seul atome par maille du réseau.

Pour obtenir les états des électrons périphériques, nous avons vu qu'il était nécessaire de prendre un système d'ondes planes orthogonales aux fonctions des électrons du coeur, alors

$$\phi_{\vec{k}_g, t} = \frac{1}{(N \Omega_0)^{1/2}} \exp[i \vec{k}_g \cdot \vec{r}] - \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \theta_{n\ell m}(\vec{r}) \quad \text{VIII. 4}$$

$\vec{k}_g = \vec{k} + \vec{g}$ ($\vec{g}$ étant un des vecteurs du réseau réciproque)

Ω_0 volume de la cellule élémentaire.

Les coefficients $\mu_{n\ell m}$ sont calculés de telle sorte que

$$\langle \theta_{n\ell m} | \phi_{\vec{k}_g, t} \rangle = 0 \quad \text{VIII. 5}$$

VIII. 2 - DETERMINATION DES COEFFICIENTS $\mu_{n\ell m}$

La relation d'orthogonalité (VIII.5) s'écrit

$$\frac{1}{(N \Omega_0)^{1/2}} \int \theta_{n'\ell'm'}^* \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) d\tau - \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \int \theta_{n'\ell'm'}^* \theta_{n\ell m} d\tau \quad \text{VIII. 6}$$

Le premier terme peut se transformer de la façon suivante

$$= \frac{1}{N \Omega_0^{1/2}} \int \sum_v u_{n'\ell'm'}^* (\vec{r} - \vec{R}_v) \exp(-i \vec{k}'_g \cdot \vec{R}_v) \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) d\tau$$

$$= \frac{1}{N \Omega_0^{1/2}} \int u_{n'\ell'm'}^* (\vec{r} - \vec{R}_v) \exp(i \vec{k}_g \cdot (\vec{r} - \vec{R}_v)) d\tau \sum_v \exp[i (\vec{k}_g - \vec{k}'_g) \cdot \vec{R}_v]$$

$$= \frac{1}{\Omega_0^{1/2}} \int u_{n'\ell'm'}^*(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_g \cdot \vec{r}) d\tau \frac{1}{N} \sum_v \exp[i(\vec{k}_g - \vec{k}'_g) \cdot \vec{R}_v]$$

Le deuxième terme s'écrit

$$\sum_{n'\ell'm'} \sum_v \exp[i(\vec{k}_g \cdot \vec{R}_v - \vec{k}'_g \cdot \vec{R}_v)] \int u_{n'\ell'm'}^*(\vec{r} - \vec{R}_v) u_{n\ell m}(\vec{r} - \vec{R}_v) d\tau$$

Si nous supposons qu'il n'y a pas recouvrement pour les électrons du coeur, nous trouvons,

$$\mu_{n'\ell'm'} \frac{1}{N} \sum_v \exp[i(\vec{k}_g - \vec{k}'_g) \cdot \vec{R}_v]$$

La sommation sur tout le réseau

$$\sum_v \exp[i(\vec{k}_g - \vec{k}'_g) \cdot \vec{R}_v] \quad \text{VIII. 7}$$

s'annule, sauf si $\vec{k}_g - \vec{k}'_g = \vec{g}$

$\vec{g}$ étant un des vecteurs du réseau réciproque.

Les coefficients $\mu_{n\ell m}$ sont donc égaux à

$$\frac{1}{\Omega_0^{1/2}} \int u_{n'\ell'm'}^*(\vec{r}) \exp(i\vec{k}_g \cdot \vec{r}) d\tau$$

En choisissant $\vec{k}_g$ dans la direction z

$$\mu_{n'\ell'm'} = \frac{1}{\Omega_0^{1/2}} \int u_{n'\ell'm'}^*(\vec{r}) \exp(ikr \cos \theta) d\tau$$

Désignons par

$$u_{n\ell m}(r) = Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \frac{P_{n\ell}(r)}{r} \quad \text{VIII. 8}$$

la fonction d'onde atomique d'un électron du coeur, il vient :

$$\mu_{n'\ell'm'} = \frac{1}{\Omega_0^{1/2}} \int \sum_{\ell} [4\pi(2\ell+1)]^{1/2} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell 0}(\theta, \phi) Y_{\ell'm'}^*(\theta, \phi) \cdot j_{\ell}(kr) \frac{P_{n'\ell'}(r)}{r} d\tau$$

car

$$\exp[ikr \cos \theta] = \sum_{\ell=0}^{\infty} [4\pi(2\ell+1)]^{1/2} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell 0}(\theta, \phi) \quad \text{VIII. 9}$$

Par suite

$$\begin{aligned} \mu_{n'\ell'm'} &= \frac{1}{\Omega_0^{1/2}} \int \sum_{\ell} [4\pi(2\ell+1)]^{1/2} i^{\ell} Y_{\ell'm'}^* Y_{\ell 0} \sin \theta d\theta d\varphi \int j_{\ell}(kr) r P_{n'\ell'} dr \\ &= \delta_{m',0} \left[\frac{4\pi(2\ell'+1)}{\Omega_0} \right]^{1/2} i^{\ell'} \int r P_{n'\ell'}(r) j_{\ell'}(kr) dr \end{aligned}$$

que nous écrivons

$$\mu_{n\ell}(\vec{k}_g) = \left[\frac{4\pi(2\ell+1)}{\Omega_0} \right]^{1/2} i^\ell \int_0^\infty r P_{n\ell}(r) j_\ell(kr) dr \quad \text{VIII. 10}$$

Les détails pratiques de calcul pour le lithium métallique sont donnés Annexe III.

Finalement l'onde plane orthogonale s'écrit

$$\phi_{\vec{k}_g} = \frac{1}{\sqrt{N} \Omega_0} \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{v}} \sum_{n\ell} \mu_{n\ell}(\vec{k}_g) \cdot \mu_{n\ell, \vec{k}_g}(\vec{r} - \vec{R}_v) \exp[i \vec{k}_g \cdot \vec{R}_v] \quad \text{VIII. 11}$$

VIII. 3 - CALCUL DES ELEMENTS DU DETERMINANT

Nous nous proposons de déterminer les coefficients $A_{\vec{k}_g, t}^{(p)}$ de l'équation (VIII. 2) qui rendent extrémales les intégrales

$$\frac{\langle \psi_{\vec{k}_g}^{(p)} | H | \psi_{\vec{k}_g}^{(p)} \rangle}{\langle \psi_{\vec{k}_g}^{(p)} | \psi_{\vec{k}_g}^{(p)} \rangle}$$

Les éléments de déterminant intervenant dans ces calculs sont donc de deux sortes :

Des intégrales $H_{\vec{k}_g t, \vec{k}'_g t'}$ et $S_{\vec{k}_g t, \vec{k}'_g t'}$ que nous écrirons

$$H_{\vec{k}_g t, \vec{k}'_g t'} = \int f_{\vec{k}_g t, j}^{(p)*} H f_{\vec{k}'_g t', j'}^{(p)} d\tau = \int f_{\vec{k}_g t}^{(p)*} H f_{\vec{k}'_g t'}^{(p)} d\tau$$

$$S_{\vec{k}_g t, \vec{k}'_g t'} = \int f_{\vec{k}_g t}^{(p)*} f_{\vec{k}'_g t'}^{(p)} d\tau$$

- Calcul des éléments énergétiques

L'expression complètement développée s'écrit

$$\frac{1}{N} \left[\frac{1}{\Omega_0^{1/2}} \langle \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) - \sum_{\vec{v}} \sum_{n\ell} \mu_{n\ell}(\vec{k}_g) u_{n\ell}(\vec{k}_g) (\vec{r} - \vec{R}_v) \exp[i \vec{k}_g \cdot \vec{R}_v] \rangle - \Delta \right.$$

$$\left. + V(r) \left[\frac{1}{\Omega_0^{1/2}} \exp(i \vec{k}'_g \cdot \vec{r}) - \sum_{\vec{v}} \sum_{n'\ell'} \mu_{n'\ell'}(\vec{k}'_g) u_{n'\ell'}(\vec{k}'_g) (\vec{r} - \vec{R}_v) \exp[i \vec{k}'_g \cdot \vec{R}_v] \right] \right\rangle$$

Décomposons cette expression

$$A = \frac{1}{N \Omega_0} \int \exp(-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) H \exp(i \vec{k}'_g \cdot \vec{r}) d\tau$$

Les conditions cycliques font que la première intégrale (intégrale cinétique) est nulle sauf pour $\vec{k}_g = \vec{k}'_g$, auquel cas

$$A = k_g^2 \delta_{\vec{k}_g, \vec{k}'_g} + \frac{1}{N \Omega_0} \int \exp[i (\vec{k}'_g - \vec{k}_g) \cdot \vec{r}] V(r) dr$$

La deuxième intégrale intervenant dans A n'est autre que le coefficient $v(\vec{g}' - \vec{g})$ du développement en série de Fourier du potentiel cristallin. Finalement

$$A = k_g^2 \delta_{\vec{k}_g, \vec{k}_g'} + v(\vec{g}' - \vec{g}) \quad \text{VIII. 12}$$

$$B = \frac{1}{N} \sum_v \sum_{n,l} \exp [i(\vec{k}_g' \cdot \vec{R}_v - \vec{k}_g \cdot \vec{R}_v)] \sum_{n,l} \mu_{nl}^*(\vec{k}_g) \mu_{nl}(\vec{r} - \vec{R}_v) \cdot H.$$

$$\mu_{n,l}(\vec{k}_g') \mu_{n,l}(\vec{r} - \vec{R}_v) d\tau$$

$$= \frac{1}{N} \sum_v \sum_{n,l} \exp [i(\vec{k}_g' \cdot \vec{R}_v - \vec{k}_g \cdot \vec{R}_v)] \sum_{n,l} \mu_{nl}^* \mu_{n,l} \int \mu_{nl}^*(\vec{r} - \vec{R}_v) H \mu_{n,l}(\vec{r} - \vec{R}_v) d\tau$$

Si nous appelons E_{nl} l'énergie associée à l'électron nl du coeur, il vient

$$= \frac{1}{N} \sum_v \sum_{n,l} \exp [i(\vec{k}_g' \cdot \vec{R}_v - \vec{k}_g \cdot \vec{R}_v)] \sum_{n,l} E_{nl} \mu_{nl}^* \mu_{n,l} \delta_{vv'} \delta_{nn'} \delta_{ll'} P_l(\cos \theta_{\vec{g}', \vec{g}})$$

$$B = \sum_v \exp [i(\vec{k}_g' - \vec{k}_g) \cdot \vec{R}_v] \sum_{n,l} E_{nl} \mu_{nl}^*(\vec{k}_g) \mu_{nl}(\vec{k}_g') P_l(\cos \theta_{\vec{k}_g', \vec{k}_g}) \quad \text{VIII. 13}$$

avec

$P_l(x)$ polynôme de Legendre d'ordre l en x

$\theta_{\vec{k}_g', \vec{k}_g}$ angle entre les vecteurs $\vec{k}_g$ et $\vec{k}_g'$

$$C = - \frac{1}{N \Omega_0^{1/2}} \sum_v \exp (i \vec{k}_g' \cdot \vec{R}_v) \sum_{n,l} \mu_{n,l}(\vec{k}_g') \int \exp (-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) H \mu_{n,l}(\vec{r} - \vec{R}_v) d\tau$$

$$= \frac{1}{N \Omega_0^{1/2}} \sum_v \exp (i \vec{k}_g' \cdot \vec{R}_v) \sum_{n,l} \mu_{n,l}(\vec{k}_g') E_{n,l} \int \exp (-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \mu_{n,l}(\vec{r} - \vec{R}_v) d\tau$$

et en utilisant l'expression

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int \mu_{nl}^*(\vec{r}) \exp (i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) d\tau = \mu_{nl}(\vec{k}_g) P_l(\cos \theta_{\vec{k}_g, \vec{k}_g'})$$

on aboutit à

$$C = - \sum_v \exp [i(\vec{k}_g' - \vec{k}_g) \cdot \vec{R}_v] \sum_{n,l} E_{nl} \mu_{nl}^*(\vec{k}_g) \mu_{nl}(\vec{k}_g') P_l(\cos \theta_{\vec{k}_g, \vec{k}_g'}) \quad \text{VIII. 14}$$

Pour terminer

$$D = - \frac{1}{N \Omega_0^{1/2}} \sum_v \exp (-i \vec{k}_g \cdot \vec{R}_v) \sum_{n,l} \mu_{nl}^*(\vec{k}_g) \int \mu_{nl}^*(\vec{k}_g) (\vec{r} - \vec{R}_v) H \exp (i \vec{k}_g' \cdot \vec{r}) d\tau$$

Comme l'opérateur H est hermitique

$$\langle \phi_1 | H \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | H \phi_1 \rangle^*$$

$$0 = - \frac{1}{V} \sum_{\vec{r}} \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \sum_{n\ell} \mu_{n\ell}(\vec{k}_g) \int \exp(-i \vec{k}'_g \cdot \vec{r}) H \mu_{n\ell}(\vec{k}_g) (\vec{r} - \vec{R}_v) d\tau$$

et en comparant avec l'expression précédente

$$= \sum_{\vec{r}} \exp[i(\vec{k}'_g - \vec{k}_g) \cdot \vec{R}_v] \sum_{n\ell} E_{n\ell} \mu_{n\ell}^*(\vec{k}_g) \mu_{n\ell}(\vec{k}'_g) P_\ell(\cos \theta_{\vec{k}'_g, \vec{k}_g}) \quad \text{VIII.15}$$

Et finalement en regroupant ces différents résultats

$$H_{\vec{k}_g t, \vec{k}'_g t'} = k_g^2 \delta_{\vec{k}_g \vec{k}'_g} + v(\vec{k}'_g - \vec{k}_g) - \sum_{n\ell} E_{n\ell} \mu_{n\ell}^*(\vec{k}_g) \mu_{n\ell}(\vec{k}'_g) P_\ell(\cos \theta_{\vec{k}'_g, \vec{k}_g}) \sum_{\vec{r}} \exp[i(\vec{k}'_g - \vec{k}_g) \cdot \vec{R}_v] \quad \text{VIII.16}$$

(Pour le calcul de $v(\vec{k}'_g - \vec{k}_g)$ voir annexe IV).

- Calcul des éléments de recouvrement

Les mêmes calculs que précédemment conduisent à

$$S_{\vec{k}_g t, \vec{k}'_g t'} = \delta_{\vec{k}_g \vec{k}'_g} - \sum_{n\ell} \mu_{n\ell}^*(\vec{k}_g) \mu_{n\ell}(\vec{k}'_g) P_\ell(\cos \theta_{\vec{k}'_g, \vec{k}_g}) \sum_{\vec{r}} \exp[i(\vec{k}'_g - \vec{k}_g) \cdot \vec{R}_v] \quad \text{VIII.17}$$

VIII. 4 - SURFACE DE FERMÍ ET CORRECTION TOTALE

L'amplitude du vecteur $\vec{k}$ peut être exprimée en fonction des énergies monoélectroniques correspondantes par

$$k(\epsilon, \theta, \phi) = \sum_L k_L(\epsilon) \sqrt{4\pi} W_L(\theta, \phi) \quad \text{VIII.18}$$

$W_L(\theta, \phi)$ représentant les harmoniques du cristal.

La surface de Fermi correspond alors à l'ensemble des extrémités du vecteur $\vec{k}$, telle que

$$k_F(\theta, \phi) = k(\epsilon_F, \theta, \phi)$$

Le volume ainsi défini doit contenir le nombre exact d'états, et conduit de cette façon à l'énergie de Fermi ϵ_F .

Le lithium a une surface de Fermi sensiblement sphérique, présentant de légères protubérances dans les directions (110). Le volume occupé par l'électron de conduction est égal à la moitié de la première zone de Brillouin, soit $(\frac{2\pi}{a})^3$; en effet on a un électron de conduction par cellule unité, alors que la bande de conduction peut en contenir deux.

On peut alors montrer [54] que, si on admet l'approximation d'une surface de Fermi sphérique, le rayon est donné par

$$k_F^{\text{sph.}} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{2\pi}{a}\right)$$

Rudge | 54 | a montré que l'énergie de Fermi pouvait s'écrire en considérant la symétrie complète du cristal.

$$\epsilon_F = \frac{1}{2a_{i0}} \left[-b_{i0} \pm \sqrt{b_{i0}^2 - 4a_{i0} \left[c_{i0} - \left(\frac{3}{4\pi}\right) \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \right]} \right]$$

les a_{i0} , b_{i0} et c_{i0} étant déterminés à partir d'une valeur ϵ proche de la valeur réelle de ϵ_F .

La densité totale de charge se détermine en sommant les densités monoélectroniques sur tous les états occupés.

Les calculs sont faits pour quelques points de la zone de Brillouin (en l'occurrence les points Γ , Δ , Σ , Λ). Chacune des zones élémentaires du vecteur $\vec{k}$ est représentée par un cube ayant un volume égal au 1/48e de la zone.

La densité totale s'obtiendra en sommant ces densités monoélectroniques affectées d'un coefficient de pondération.

De la même façon la correction totale s'obtiendra en sommant les corrections partielles affectées du même coefficient de pondération.

Ce coefficient de pondération P tient compte

- du nombre de points équivalents au point où le calcul est fait
- de la fraction du volume entourant le point, comprise dans la première zone de Brillouin
- de la dégénérescence n_p du point considéré.

Ce coefficient est ensuite multiplié par la fraction f du cube correspondant, se trouvant effectivement à l'intérieur de la surface de Fermi.

La somme de ces coefficients de pondération $f.P$ doit être égale au nombre d'électrons se trouvant à l'intérieur de la surface de Fermi. Pour une bande complètement pleine le produit $P.f$ se confond avec P . Pour une bande incomplètement pleine, Pf se trouve compris entre 0, pour un état très au-dessus du niveau de Fermi, et P pour un état bien en dessous.

Le tableau [VIII. 1] donne les valeurs $\vec{k}$ correspondant à des points de symétrie où sont effectués les calculs, le nombre n_α de positions équivalentes, les valeurs des vecteurs de base du réseau réciproque.

Le tableau [VIII. 2] indique les valeurs de k_F déterminées par Rudge | 54 | dans différentes directions et les valeurs de k utilisées. De ce tableau il ressort que, pour ces différents états, le volume de la zone élémentaire du vecteur $\vec{k}$ se trouve à l'intérieur de la surface de Fermi et par conséquent $f = 1$.

$\vec{k}$	notations	n_x	b_1	b_2	b_3
$(111)/4$	Λ	8	$(\vec{j}+\vec{k})/4a$	$(\vec{i}+\vec{k})/4a$	$(\vec{i}+\vec{j})/4a$
$(010)/2$	Δ	6	$\vec{j}/2a$	0	$\vec{j}/2a$
$(110)/4$	Σ	12	$\vec{j}/4a$	$\vec{i}/4a$	$(\vec{i}+\vec{j})/4a$
(000)	Γ	1	0	0	0

Tableau VIII.1

notations	$\vec{k}_F$	$\vec{k}$
Λ	$(111) 91/128$	$(111)/4$
Δ	$(010) \frac{77}{64}$	$(010)/2$
Σ	$(110) \frac{57}{64}$	$(110)/4$

Tableau VIII.2

- CHAPITRE IX -

CALCUL DU TERME CORRECTIF

Nous avons écrit ce terme (relation III.11)

$$- L \sum_i \sum_\alpha \int \left[\bar{\theta}_i^* \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha i}^2} \theta_i - \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} \bar{\theta}_i^* \frac{\partial}{\partial x_i} \theta_i \right] d\tau'_\alpha$$

pour $x_{\alpha i} = \ell_\alpha$

Le lithium possède un électron de valence par cellule unité, et si nous appelons N_1, N_2, N_3 des nombres tels que

$$L_1 = N_1 a_1, \quad L_2 = N_2 a_2, \quad L_3 = N_3 a_3.$$

L_1, L_2, L_3 représentant la périodicité du cristal selon 3 axes rectangulaires, le nombre total de cellules sera égal à $M = N_1 N_2 N_3$.

L'expression suivante

$$N_1 a \int \left[\bar{\theta}^* \frac{\partial \theta}{\partial x} - \theta^* \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right] dy dz$$

$x = \ell$

représente donc la correction pour la variable x correspondant à l'électron de valence, θ étant la fonction d'onde totale de cet électron. C'est une combinaison d'ondes planes orthogonalisées, de la forme déjà étudiée.

$$\theta = \sum_{\mathbf{k}_g} a_{\mathbf{k}_g} \phi_{\mathbf{k}_g}$$

IX.1

$$\phi_{\vec{k}_g} = \frac{1}{(M_{\Omega_0})^{1/2}} \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) - \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \psi_{n\ell m}(\vec{r})$$

avec $\vec{k}_g = \vec{k} + \vec{g}$.

L'intégrale porte sur tout le cristal.

Nous avons donc pour l'électron de valence, à calculer des quantités telles que

$$\int_S \left[\frac{\partial \phi_{\mathbf{k}}^*}{\partial x} \frac{\partial \phi_{\mathbf{k}}}{\partial x} - \phi_{\mathbf{k}_g}^* \frac{\partial^2 \phi_{\mathbf{k}}}{\partial x^2} \right] dy dz \quad \text{IX.2}$$

Soit

$$\nabla_x \phi_{\mathbf{k}_g} = \frac{i}{(M_{\Omega_0})^{1/2}} k_{gx} \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) - \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \nabla_x \psi_{n\ell m}$$

$$\nabla_x \phi_{\mathbf{k}_g} = - \frac{1}{(M_{\Omega_0})^{1/2}} k_{gx}^2 \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) - \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \nabla_x \psi_{n\ell m}$$

D'où la valeur de la correction

$$\begin{aligned} & \int \left\{ \frac{1}{(M_{\Omega_0})} k_{gx} k'_{gx} \exp[i(\vec{k}_g - \vec{k}'_g) \cdot \vec{r}] + \sum_{n\ell m} \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n'\ell'm'} \nabla_x \psi_{n\ell m}^* \nabla_x \psi_{n'\ell'm'} \right. \\ & + \frac{i}{(M_{\Omega_0})^{1/2}} k_{gx} \exp(-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \nabla_x \psi_{n\ell m} - \frac{i}{(M_{\Omega_0})^{1/2}} k_{gx} \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^* \nabla_x \psi_{n\ell m}^* \\ & + \frac{1}{M_{\Omega_0}} k_{gx}^2 \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \exp(-i \vec{k}'_g \cdot \vec{r}) - \sum_{n\ell m} \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n'\ell'm'} \psi_{n\ell m} \Delta_x \psi_{n'\ell'm'} \\ & \left. + \frac{1}{(M_{\Omega_0})^{1/2}} \exp(-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \Delta_x \psi_{n\ell m} - \frac{1}{(M_{\Omega_0})^{1/2}} k_{gx}^2 \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^* \psi_{n\ell m}^* \right] dy dz \end{aligned}$$

Dans cette expression nous devons donner à x la valeur ℓ . Si nous intégrons depuis l'origine pour toutes les coordonnées, ℓ prend la valeur 0.

Comme $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r}$ toutes les expressions comportant cette dérivée partielle s'annuleront

Nous prendrons comme fonctions $\psi_{n\ell m}$ des fonctions de la forme

$$\psi_{n\ell m} = \sum_{\mathbf{v}} u(\vec{r} - \vec{R}_{\mathbf{v}}) \exp[i \vec{k}_g \cdot \vec{R}_{\mathbf{v}}] \quad \text{IX.3}$$

avec $u(r) = K e^{-\alpha r}$ ou une combinaison de fonctions de même type.

Calculons donc les termes qui ne s'annulent pas.

$$A = \frac{1}{M \Omega_0} \int k_{gx} k'_{gx} \exp [i(k_{gy} - k'_{gy}) y + i(k_{gz} - k'_{gz}) z] dy dz$$

Cette intégrale est nulle sauf pour $k_{gy} = k'_{gy}$ et $k_{gz} = k'_{gz}$, auquel cas sa valeur est égale à la surface d'intégration. Par suite,

$$A = \frac{a_0^2}{N_1 \Omega_0} k_{gx} k'_{gx} \delta_{k_{gy}, k'_{gy}} \delta_{k_{gz}, k'_{gz}}$$

L'intégrale

$$B = \frac{1}{M \Omega_0} \int k_{gx}^2 \exp [i(\vec{k}_g - \vec{k}'_g) \cdot \vec{r}] dy dz$$

présente la même forme que A et par conséquent

$$B = \frac{a_0^2}{N_1 \Omega_0} k_{gx}^2 \delta_{k_{gy}, k'_{gy}} \delta_{k_{gz}, k'_{gz}}$$

La somme de ces deux intégrales est nulle, car les vecteurs $\vec{k}$ considérés doivent être symétriques en x, et s'éliminent par la suite dans la somme $k_{gx} k'_{gx}$ et k_{gx}^2 pour des k_{gx} différents de k'_{gx} .

$$C = - \sum_{n\ell m} \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n'\ell'm'} \int \psi_{n\ell m}^* \Delta_x \psi_{n\ell m} dy dz$$

$$= - \frac{1}{M} \sum_{n\ell m} \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n'\ell'm'} \sum_v \sum_{v'} \int u^*(\vec{r}-\vec{R}_v) \Delta_x u(\vec{r}-\vec{R}_{v'}) \exp [i(-\vec{k}_g \vec{R}_v + \vec{k}'_g \vec{R}_{v'})]$$

dydz

$$= \frac{K^2}{M} \sum_{n\ell m} \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n'\ell'm'} \sum_v \sum_{v'} \int \left[\frac{\alpha}{r} \exp [-\alpha(r-R_v) - \alpha(r-R_{v'})] \exp [i(-\vec{k}_g \vec{R}_v + \vec{k}'_g \vec{R}_{v'})] \right] dy dz$$

$$= \frac{K^2}{M} \alpha \sum_{n\ell m} \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n'\ell'm'} \sum_v \sum_{v'} \exp [i(-\vec{k}_g \vec{R}_v + \vec{k}'_g \vec{R}_{v'})] \int \frac{1}{r} \exp [-\alpha(r-R_v) - \alpha(r-R_{v'})] dy dz$$

Les fonctions d'onde du coeur étant très resserrées autour du noyau, nous pouvons admettre que

$$C = \frac{K^2}{M} \alpha \sum_{n\ell m} \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n'\ell'm'} \sum_v \exp [i(-\vec{k}_g + \vec{k}'_g) \vec{R}_v] \int \frac{1}{r} \exp [-2\alpha(r-R_v)] dy dz$$

Or le réseau ne comportant pas de translation fractionnaire, $\vec{k}'_g - \vec{k}_g$ est soit nul soit égal à $\vec{g}$ un autre vecteur d'onde de la zone réduite du cristal. Ainsi

$$C = \frac{K^2 \alpha}{M} \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m}^* \mu_{n \ell m} \sum_v \int \frac{1}{r} \exp [-2 (r - R_v)] dy dz$$

Soit

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{(M \Omega_0)^{1/2}} \int \exp (-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m} \Delta_x \psi_{n \ell m} dy dz \\ &= \frac{1}{M \Omega_0^{1/2}} \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m} \sum_v \alpha \int \exp (-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) \frac{1}{r} u(\vec{r} - \vec{R}_v) \exp (i \vec{k}'_g \cdot \vec{R}_v) dy dz \\ &= \frac{1}{M \Omega_0^{1/2}} \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m} \sum_v \alpha \int \frac{1}{r} u(\vec{r} - \vec{R}_v) \exp [i (\vec{k}'_g \cdot \vec{R}_v - \vec{k}_g \cdot \vec{r})] dy dz \\ &= \frac{\alpha}{M \Omega_0^{1/2}} \sum_{n \ell m} \sum_v \mu_{n \ell m} \int \frac{1}{r} u(\vec{r}) \exp (i \vec{k}'_g \cdot \vec{R}_v) \exp [-i \vec{k}_g \cdot (\vec{r} + \vec{R}_v)] dy dz \\ &= \frac{\alpha}{N_1 \Omega_0^{1/2}} \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m} \int \frac{1}{r} u(\vec{r}) \exp (-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) dy dz \end{aligned}$$

Pour la dernière intégrale nous aurons

$$\begin{aligned} E &= - \frac{1}{M(\Omega_0)^{1/2}} k_{gx}^2 \sum_{n \ell m} \sum_v \mu_{n \ell m}^* \int u^*(\vec{r} - \vec{R}_v) \exp [i (\vec{k}_g \cdot \vec{r} - \vec{k}'_g \cdot \vec{R}_v)] dy dz \\ E &= - \frac{1}{M(\Omega_0)^{1/2}} k_{gx}^2 \sum_{n \ell m} \sum_v \mu_{n \ell m}^* \int u^*(\vec{r}) \exp [-i \vec{k}'_g \cdot \vec{R}_v] \exp [i \vec{k}_g \cdot (\vec{r} + \vec{R}_v)] dy dz \\ E &= - \frac{1}{N_1 \Omega_0^{1/2}} k_{gx}^2 \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m}^* \int u^*(\vec{r}) \exp (i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) dy dz \end{aligned}$$

et en rassemblant ces différents résultats

$$\begin{aligned} 4k_g^2 \delta_{\vec{k}_g, \vec{k}'_g} + \frac{\alpha a}{N_2 N_3} \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m}^* \mu_{n \ell m} \sum_v \int \frac{1}{r} u^*(\vec{r} - \vec{R}_v) u(\vec{r} - \vec{R}_v) dy dz \\ + \frac{\alpha a}{\Omega_0^{1/2}} \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m} \int \frac{1}{r} u(\vec{r}) \exp [-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}] dy dz - k_{gx}^2 \frac{a}{\Omega_0^{1/2}} \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m}^* \int u^*(\vec{r}) \\ \exp [i \vec{k}_g \cdot \vec{r}] dy dz \end{aligned}$$

L'intégration sur les deux autres variables $\ell_y = 0$, $\ell_z = 0$ conduit à des résultats identiques car les fonctions sont symétriques en x , y , z . Par suite, nous obtenons pour la correction totale due à l'électron de valence.

$$v_{\vec{k}_g} \sum_{n \ell m} a_{\vec{k}_g} a_{\vec{k}_g}^* \mid 4 k_g^2 \delta_{\vec{k}_g, \vec{k}'_g} + \frac{3 \alpha a}{N_2 N_3} \sum_{n \ell m} \mu_{n \ell m}^* \sum_v \int \frac{1}{r} u^*(\vec{r} - \vec{R}_v) u(\vec{r} - \vec{R}_v) dy dz$$

$$+ \frac{3\alpha a}{\Omega_0^{1/2}} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \int \frac{1}{r} u(r) \exp(-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) dydz - k_g^2 \frac{a}{\Omega_0^{1/2}} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^* \int u^*(r) \exp(i \vec{k}_g \cdot \vec{r}) dydz] \quad \text{IX.4}$$

Pour le calcul de ces différentes intégrales nous ferons les approximations suivantes. Dans la direction x par exemple, l'intégration porte sur la surface de séparation entre les deux milieux, perpendiculaire à la direction x. Cette surface est divisée en $N_2 N_3$ surfaces élémentaires. Pour simplifier les calculs, nous transformerons le volume élémentaire [cubique dans le cas du lithium] en un volume égal, sphérique. La surface considérée sera alors égale à 1/6 de la surface de la sphère ainsi construite, et les intégrales se transformeront de la façon suivante :

$$\epsilon = + \frac{\alpha a}{2N_2 N_3} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n\ell m} \sum_v \int 2\pi u^*(r - R_v) u(r - R_v) dt$$

$$= + \alpha a \pi \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^* \mu_{n\ell m} \int u^*(r) u(r) dt$$

à intégrer sur la surface correspondant au volume élémentaire.

Finalement la correction pour l'électron de valence s'écrira (voir Annexe III)

$$\sum_{\vec{k}_g} a_{\vec{k}_g} a_{\vec{k}_g}^* \{ 4k_g^2 \delta_{\vec{k}_g, \vec{k}_g'} + a_g \pi \left[\frac{A^2}{2} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(1)*} \mu_{n\ell m}^{(1)} (1 - e^{-2\alpha b}) + \frac{B^2}{2} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{*(2)} \mu_{n\ell m}^{(2)} (1 - e^{-2\beta b}) \right. \right.$$

$$+ AB \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(2)*} \mu_{n\ell m}^{(1)} (1 - e^{-(\alpha+\beta)b}) \left. \right] - \frac{a_g \pi^{1/2}}{\Omega_0^{1/2}} \left[\alpha A \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(1)} b e^{-\alpha b} \frac{\sin k_g b}{k_g b} \right.$$

$$+ \beta B \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(2)} b e^{-\beta b} \frac{\sin k_g b}{k_g b} \left. \right] - k_g^2 \frac{a_g}{3\Omega_0^{1/2}} \pi^{1/2} \left[A \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(1)} b^2 e^{-\alpha b} \frac{\sin k_g b}{k_g b} + \right.$$

$$B \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(2)} b^2 e^{-\beta b} \frac{\sin k_g b}{k_g b} \left. \right] \}$$

- RESULTATS

La valeur numérique de cette correction pour chaque point de symétrie a pu être déterminée en utilisant le programme de calcul développé dans l'annexe V, et pour la correction totale nous utilisons la méthode détaillée au chapitre VIII.4. Ainsi pour un point de symétrie quelconque, le programme de calcul fournit la valeur COR, et la valeur partielle de la correction s'écrit

$$C = \frac{1}{48} \cdot \text{COR} \cdot n_p \cdot n_d \cdot f$$

n_p dégénérescence du point considéré

n_α nombre de points équivalents

f fraction de volume se trouvant à l'intérieur de la surface de Fermi.

La correction totale est alors la somme des corrections partielles ainsi déterminées. Ceci nous permet d'écrire pour les différents points de symétrie les corrections partielles suivantes

point de symétrie Γ_1	0,042
point de symétrie Λ_1	0,234
point de symétrie Δ_1	0,049
point de symétrie Σ_1	0,137

Finalement nous trouvons une correction totale égale à 0,462 Rydbergs.

Pour préciser cette valeur il nous faut maintenant la comparer à d'autres valeurs obtenues pour le cristal de lithium. Comme élément de référence, nous utiliserons les résultats donnés par Rudge [54], car ces résultats semblent actuellement des résultats théoriques en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons ainsi pour énergie totale par cellule unité (Ryd/cell. unit)

$$E = \begin{cases} -14,392 & \text{pour } f_E = 1 \\ -16,023 & \text{pour } f_B = 1,5 \end{cases}$$

Les coefficients f_E et f_B sont les coefficients attribués à l'énergie d'échange selon l'approximation choisie.

L'énergie cohésive pour le lithium est égale à

$$D = \begin{cases} 0,150 \text{ Ryd/cell.unit} & \text{pour } f_E = 1 \\ 0,083 \text{ Ryd/cell.unit} & \text{pour } f_B = 1,5 \end{cases}$$

Ces différents résultats semblent donc montrer que la valeur corrective du théorème du viriel peut être de grandeur non négligeable en comparaison de l'énergie totale, puisque c'est elle qui sert lors de l'utilisation de ce théorème.

Il est certain, et nous avons insisté sur ce point, que les calculs numériques effectués comportent des approximations, mais nous pensons que l'ordre de grandeur est respecté. Ces résultats devraient permettre une meilleure utilisation du théorème du viriel et peut-être servir de base pour une méthode permettant la recherche du coefficient intervenant dans l'énergie d'échange.

CONCLUSIONS

Au terme de ce mémoire nous pouvons essayer d'estimer la contribution que nous avons tenté d'apporter au problème complexe et encore lacunaire des milieux cristallins.

Dans une première partie nous avons analysé le concept de viriel d'une force, et étudié le théorème du viriel. Il ressort de cette étude que le théorème du viriel peut être un instrument de choix en physique puisqu'il souligne la correspondance entre énergie cinétique moyenne et énergie potentielle moyenne ; or cette dernière énergie est d'un abord malaisé lorsqu'on étudie des systèmes complexes. Le cas se présente en physique du solide à cause des interactions encore mal discernées entre les différentes particules. Nous avons donc essayé de reprendre le problème et d'étudier les différentes approximations qui sont introduites, et ceci en relation avec le théorème du viriel.

La première de celles-ci, l'approximation adiabatique permet la séparation du mouvement des noyaux et des électrons. L'hamiltonien exact est amputé de la partie correspondant à l'énergie cinétique des noyaux, et la fonction d'onde totale est supposée être le produit des fonctions d'onde pour les noyaux et pour les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer s'introduit alors aisément lorsqu'on considère un réseau figé dans la position idéale à l'équilibre. Si nous appliquons le théorème du viriel il est bien certain que, rigoureusement, il ne pourra conduire qu'à des résultats erronés. Pourtant c'est ce processus qui est couramment utilisé et tous les auteurs s'accordent à penser que c'est là une méthode acceptable.

L'énergie cinétique des noyaux est petite et dans le cas de calculs plus sophistiqués, peut-être prise comme un terme perturbateur. C'est dans cet ordre d'idées que nous avons pensé utiliser la méthode des perturbations en relation avec le théorème du viriel et essayé d'étudier le comportement de ce terme additif. Nos conclusions permettent d'introduire quelques réserves quant à la validité de la méthode employée.

Une deuxième façon d'aborder le problème, complètement différente de la première, permet d'étudier le comportement du seul système des électrons en présence des noyaux. Le théorème du viriel conduit alors à des conclusions rigoureuses, pourtant cette façon de procéder ne correspond pas aux idées directives de recherche actuelles. En effet c'est l'énergie totale qui est intéressante, car elle mène à l'approximation monoélectronique, base de tous les calculs de bandes.

Le sous système des électrons ne permet pas d'arriver à cette approximation d'où le peu d'intérêt que pourrait présenter cette méthode.

Une autre approximation est liée à la nature particulière du système étudié. Nous avons montré que l'utilisation de conditions cycliques introduisait un terme complémentaire pouvant être rapidement mis sous une forme commode à utiliser, les fonctions d'onde monoélectroniques servant de base aux calculs. C'est ce terme additif qui constitue le pivot de notre travail et notre but a été de le définir un peu mieux en utilisant des modèles simples, d'étudier son comportement dans le cas de liaisons extrêmes, et de la situer dans son contexte c'est-à-dire dans le cas d'un cristal.

Le modèle de Kronig et Penney et le modèle de Mathieu ont permis de préciser ce terme complémentaire. Sa variation très importante est liée comme il se doit à l'environnement, passant d'une valeur nulle jusqu'à une valeur égale au double de l'énergie cinétique suivant le cas envisagé. Ces différents résultats ont pu être confrontés avec d'autres valeurs obtenues ailleurs, permettant ainsi une plus grande sûreté dans notre analyse.

Le passage à un modèle réel tridimensionnel s'imposait du fait de la très grande amplitude de variation du terme additif. Dans ce but nous avons établi un programme de calcul basé sur la méthode OPW, et déterminé d'une façon approchée cette correction. Ce calcul comme nous l'avons déjà signalé ne constitue pas une approche exacte, mais il permet de situer cette correction par rapport aux valeurs énergétiques habituelles.

Si on compare la correction due aux électrons de valence, on trouve qu'elle vaut environ $1/30^e$ de l'énergie totale pour un cristal de lithium. Cet ordre de grandeur permet de dire qu'il serait souhaitable que ce terme correctif soit pris en considération lorsqu'on applique le théorème du viriel à un système cristallin. On peut aussi essayer de comparer cette énergie corrective à l'énergie cohésive. L'énergie cohésive est la variation d'énergie lorsqu'on passe d'un ensemble d'atomes infiniment éloignés les uns des autres, à un assemblage ordonné de ces mêmes atomes constituant alors un cristal. C'est d'une façon schématique la variation énergétique qui découle de cette contraction. Or cette variation procède d'une part de la mise en présence de tous les éléments du système avec comme corollaires de nouvelles interactions entre particules, donc des modifications de la densité de charge, une modification de la fonction d'onde, et d'autre part l'utilisation d'un nombre fini de particules entraînant par là même un confinement dans l'espace. Le théorème du viriel permet donc là encore de mettre en évidence la redistribution des énergies, sépare les variations d'énergies potentielle et cinétique, des énergies de contrainte, alors que l'énergie cohésive ne peut que donner le comportement total de l'ensemble.

Le terme additif que nous avons pu mettre en évidence dans cette étude provient de la formulation mathématique du problème, découlant des conditions cycliques de Born Von Karman, tout comme l'utilisation d'une fonction d'onde prise sous la forme d'un déterminant de Slater conduisait à une énergie d'échange. Dans cet esprit, et s'il nous fallait nommer cette correction, il nous paraîtrait souhaitable de l'appeler énergie de confinement mettant ainsi en relief son origine particulière.

- ANNEXE I -

L'APPROXIMATION ADIABATIQUE

1) Position de la méthode

Considérons le système isolé des noyaux (M, X_j) et les électrons (m, x_j) .
L'hamiltonien s'écrit alors

$$H = T_N + T_e + V = T_N + H_0 \quad \text{AI.1}$$

$V(x, X)$ représente l'énergie coulombienne totale des noyaux et des électrons, c'est-à-dire $V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$. Ainsi H_0 représente l'hamiltonien du système lorsque les noyaux sont fixes. Dans la mesure où T_N est petit la solution pourra être déterminée par une méthode de perturbations.

Faisons le développement par rapport à

$$\mu = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} \quad \text{AI.2}$$

Nous pouvons alors écrire

$$T_N = \mu^4 H_1 \quad \text{avec} \quad H_1 = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_j^2}$$

et l'hamiltonien total s'écrit

$$H = H_0 + \mu^4 H_1 \quad \text{AI.3}$$

L'équation de Schrödinger se met alors sous la forme

$$H \psi(x, X) = E \psi(x, X) \quad \text{AI.4}$$

Supposons connues les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque les

noyaux sont fixes

$$H_0 \phi(x, X) = E_0 \phi(x, X) \quad \text{AI.5}$$

où

$$E_0 = \Phi_n(X) \quad \phi(x, X) = \phi_n(x, X) \quad \text{AI.6}$$

n étant le nombre quantique électronique

Si les quantités AI.6 sont connues pour une position des noyaux X_0 , essayons de résoudre l'équation AI.3 pour de petites variations autour de la valeur X_0 .

Pour cela posons

$$X = X_0 + \mu u \quad \text{AI.7}$$

Nous verrons que la méthode des perturbations ne peut être appliquée que si la configuration X_0 est correctement choisie.

En développant AI.6 en fonction du paramètre μ , nous obtenons

$$\left. \begin{aligned} \Phi_n(X) &= \Phi_n(X_0 + \mu u) = \Phi_n^{(0)} + \mu \Phi_n^{(1)} + \mu^2 \Phi_n^{(2)} + \dots \\ \phi_n(X) &= \phi_n(X_0 + \mu u) = \theta_n^{(0)} + \mu \theta_n^{(1)} + \mu^2 \theta_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \right\} \text{AI.8}$$

$\Phi_n^{(0)}$ et $\theta_n^{(0)}$ sont indépendants de u
 $\Phi_n^{(1)}$ et $\theta_n^{(1)}$ linéaires en u

⋮

$$\text{De même } H_0 = H_0^{(0)} + \mu H_0^{(1)} + \mu^2 H_0^{(2)} + \dots \quad \text{AI.9}$$

Les $H_0^{(r)}$ étant des opérateurs en x et fonctions homogènes en u (degré indiqué par (r)).

En remplaçant AI.8 et AI.9 dans AI.5 nous obtenons, après identification de chacun des coefficients de μ .

$$\begin{aligned} H_0^{(0)} \phi_n^{(0)} &= \Phi_n^{(0)} \theta_n^{(0)} \\ (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \phi_n^{(1)} &= - (H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)}) \theta_n^{(0)} \\ (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \phi_n^{(2)} &= - (H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)}) \theta_n^{(1)} - \Phi_n^{(2)} \theta_n^{(0)} \end{aligned} \quad \text{AI.10}$$

Comme nous avons

$$\frac{\partial}{\partial X} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial}{\partial u}$$

nous pouvons écrire

$$T_N = \mu^4 H_1 = \mu^2 H_1^{(2)} \quad \text{avec} \quad H_1^{(2)} = - \Sigma \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial u^2}$$

et par conséquent

$$H = H_0^{(0)} + \mu H_0^{(1)} + \mu^2 [H_0^{(2)} + H_1^{(2)}] + \dots \quad \text{AI.11}$$

De même nous aurons

$$E = \phi_n^{(0)} + \mu E_n^{(1)} + \mu^2 E_n^{(2)} + \dots$$

AI.12

$$\psi = \psi_n^{(0)} + \mu \psi_n^{(1)} + \mu^2 \psi_n^{(2)} + \dots$$

et en combinant AI.12 et AI.11 il vient

$$\begin{aligned} \text{AI. 13} \quad & (H_o^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(0)} = 0 \\ & (H_o^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = - (H_o^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)} \\ & (H_o^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = - (H_o^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(1)} - (H_o^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \psi_n^{(0)} \end{aligned}$$

Une solution de AI 13a est

$$\theta_n^{(0)}(x) = \theta_n(x, X_o)$$

en multipliant par une fonction arbitraire de u, on a

$$\psi_n^{(0)}(x, u) = \chi^{(0)}(u) \theta_n^{(0)}(x)$$

$\chi^{(0)}(u)$ est déterminé par les équations d'ordre plus élevé.

AI 13b est une équation linéaire inhomogène en x. La résolution de cette équation implique que la partie de droite soit orthogonale à $\theta_n^{(0)}$

$$\langle \theta_n^{(0)} [H_o^{(1)} - E_n^{(1)}] \psi_n^{(0)} \rangle = \chi^{(0)}(u) \langle \theta_n^{(0)} [H_o^{(1)} - E_n^{(1)}] \theta_n^{(0)}(x) \rangle = 0$$

Multiplions AI.10b par $\theta_n^{(0)}$ et intégrons par rapport à x

$$- \langle \theta_n^{(0)} [H_o^{(1)} - \Phi_n^{(1)}] \theta_n^{(0)} \rangle = \langle \theta_n^{(0)} [H_o^{(0)} - \Phi_n^{(0)}] \theta_n^{(1)} \rangle = 0$$

On en déduit donc

$$\Phi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \quad \text{AI. 14}$$

Les valeurs propres E et $E_n^{(r)}$ sont des constantes indépendantes de u, alors que $\Phi_n^{(1)}$ est une fonction homogène en u. Par suite on doit avoir

$$\Phi_n^{(1)} \equiv 0 \quad \text{AI. 15}$$

$$\text{or} \quad \Phi_n^{(1)} = \sum_i \left(\frac{\partial \Phi_n(X)}{\partial X_i} \right)_{X_o} u_i \quad \text{AI. 16}$$

Ainsi X_o doit être une configuration d'équilibre telle que

$$\left(\frac{\partial \Phi_n(X)}{\partial X_i} \right)_{X_o} = 0$$

et ainsi $E_n^{(1)} = 0$.

En remplaçant dans AI.10b et AI.13b il vient

$$[H_o^{(0)} - \Phi_n^{(0)}] \theta_n^{(1)} = - H_o^{(1)} \theta_n^{(0)} \quad \text{AI.17}$$

$$[H_o^{(0)} - \Phi_n^{(0)}] \psi_n^{(1)} = - H_o^{(1)} \psi_n^{(0)} = - H_o^{(1)} \chi^{(0)}(u) \theta_n^{(0)}(x) \quad \text{AI.18}$$

En comparant ces équations on voit que $\chi^{(0)}(u) \theta_n^{(1)}$ est une solution particulière de l'équation 13b, à laquelle on doit adjoindre une solution de l'équation homogène correspondante, soit

$$\psi_n^{(1)} = \chi^{(0)}(u) \theta_n^{(1)}(x, u) + \chi^{(1)}(u) \theta_n^{(0)}(x) \quad \text{AI.19}$$

$\chi^{(1)}(u)$ étant une fonction arbitraire de u

2) Approximation au deuxième ordre - Approximation harmonique.

$$(H_o^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = - H_o^{(1)} \chi^{(0)} \theta_n^{(1)} - (H_o^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} \theta_n^{(0)} - H_o^{(1)} \chi^{(1)} \theta_n^{(0)}$$

On soustrait $\chi^{(1)}$ fois AI.10b et $\chi^{(0)}$ fois AI.10c, il vient

$$(H_o^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) (\psi_n^{(2)} - \chi^{(1)} \theta_n^{(1)} - \chi^{(0)} \theta_n^{(2)}) = - (\Phi_n^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} \theta_n^{(0)}$$

Pour résoudre cette équation il faut que

$$\langle \theta_n^{(0)} | (\Phi_n^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} | \theta_n^{(0)} \rangle = 0$$

Comme le terme à l'intérieur est indépendant de x , on en déduit

$$(\Phi_n^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)}(u) = 0 \quad \text{AI.20}$$

Cette équation détermine le mouvement des noyaux pour cet ordre d'approximation. Multiplions par μ^2 ; $\mu^2 H_1^{(2)}$ représente l'énergie cinétique des noyaux et $\mu^2 \Phi_n^{(2)}$ joue le rôle d'une fonction potentielle pour l'étude dynamique des noyaux c'est l'approximation harmonique.

Dans cette approximation la fonction d'onde du système est déterminée à l'ordre zéro. C'est le produit de la fonction d'onde nucléaire $\chi^{(0)}(u)$ par la fonction d'onde électronique $\theta_n^{(0)}(x, X_0)$.

La valeur propre est donnée par la somme des valeurs propres correspondant aux électrons $\Phi_n(X_0)$ et celle de vibration des noyaux dans le potentiel $\mu^2 \Phi_n^{(2)}(u)$ qui détermine alors l'interaction électrons-noyaux.

3) L'approximation adiabatique.

Les approximations d'ordre supérieur conduisent à une fonction d'onde au 2e ordre ayant la forme

$$\psi_n^{(2)}(x, u) = \chi^{(0)}(u) \theta_n^{(2)}(x, u) + \chi^{(1)}(u) \theta_n^{(1)}(x, u) + \chi^{(2)}(u) \theta_n^{(0)}(x) \quad \text{AI.21}$$

Les fonctions $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$ doivent satisfaire à

$$(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(1)}(u) = - (\Phi_n^{(3)} - E_n^{(3)}) \chi^{(0)}(u) \quad \text{AI.22}$$

$$(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(2)}(u) = - (\Phi_n^{(3)} - E_n^{(3)}) \chi^{(1)}(u) - (\Phi_n^{(4)} + C - E_n^{(4)}) \chi^{(0)}(u) \quad \text{AI.23}$$

avec C constante

Donc au 2ème ordre la fonction d'onde à la forme

$$\psi_n(x,u) = \psi_n^{(0)} + \mu \psi_n^{(1)} + \mu^2 \psi_n^{(2)}$$

Elle peut encore s'écrire

$$\psi_n(x,u) = (\chi^{(0)}(u) + \mu \chi^{(1)}(u) + \mu^2 \chi^{(2)}(u)) \theta_n(x, \chi) \quad \text{AI.24}$$

Le premier terme représente le mouvement des noyaux, le second montre que les électrons se meuvent comme si les noyaux étaient fixes dans leur position instantanée. Dans le calcul du potentiel effectif pour le mouvement des noyaux, il convient de considérer l'hamiltonien

$$\mu^2 H_1^{(2)} + \mu^2 \Phi_n^{(2)} + \mu^3 \Phi_n^{(3)} + \mu^4 (\Phi_n^{(4)} + C) \quad \text{AI.25}$$

L'énergie due à la prise en compte du mouvement des noyaux s'écrit

$$E - E_n^{(0)} = \mu^2 E_n^{(2)} + \mu^3 E_n^{(3)} + \dots$$

et la fonction d'onde pour le mouvement des noyaux se développe suivant

$$\chi(u) = \chi^{(0)} + \mu \chi^{(1)} + \mu^2 \chi^{(2)} + \dots$$

La méthode des perturbations appliquée à l'hamiltonien AI.25 conduit aux relations AI.20-22-23.

Dans AI.25, $\mu^2 H_1^{(2)}$ représente l'énergie cinétique des noyaux, et $\mu^2 \Phi_n^{(2)} + \mu^3 \Phi_n^{(3)} + \mu^4 (\Phi_n^{(4)} + C)$ est équivalent à une fonction potentielle contrôlant le mouvement des électrons.

- ANNEXE II -

FONCTIONS de MATHIEU

Calcul des nombres caractéristiques, des coefficients
et de la correction

Il s'agit de déterminer les coefficients de la série

$$ce_{2N}(z, q) = \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r} \cos 2rz$$

solution de l'équation de Mathieu, et les nombres caractéristiques a_{2N} .

En remplaçant dans l'équation de Mathieu $y'' + (a - 2q \cos 2z) y = 0$, et en égalant à zéro chacun des termes en $\cos 2rz$, on obtient les relations de récurrences suivantes

$$v_0 = -\frac{q}{2} / \left[1 - \frac{1}{4} (a - q v_2) \right] \quad \text{AII. 1}$$

$$v_{2r-2} = -\left(\frac{q}{4r^2}\right) / \left(1 - \left(\frac{1}{4r^2}\right) (a - q v_{2r})\right) \quad \text{AII. 2}$$

$$a = \frac{-\frac{1}{2} q^2}{1 - \frac{a}{4}} - \frac{\frac{1}{64} q^2}{1 - \frac{1}{16} a} - \frac{\frac{1}{576} q^2}{1 - \frac{1}{36} a} \dots \frac{q^2/16r^2 (r-1)}{1 - a/4r^2} \quad \text{AII. 3}$$

en posant

$$v_0 = \frac{A_2}{A_0}, \dots, v_{2r} = \frac{A_{2r+2}}{A_{2r}} \quad \text{AII. 4}$$

CALCUL DE a, VALEUR PROPRE DE ce_{2N}

On commence par ne considérer que le premier terme de a, ce qui donne une des deux valeurs possibles pour a

$$a_1 = 2 + \sqrt{4 + 2q^2} \quad \text{AII. 5}$$

$$a_2 = 2 - \sqrt{4 + 2q^2} \quad \text{AII. 6}$$

On remplace a par une des deux valeurs (AII. 5) ou (AII. 6) dans (AII. 3) et on compare avec la valeur initiale. En général, une des solutions conduit à un a'' très voisin de la valeur a' de départ, alors que l'autre solution aboutit à une valeur complètement différente de la première.

On calcule la valeur moyenne entre a' et a'' et on reinjecte cette valeur dans AII. 3. Le processus est ainsi poursuivi jusqu'à la précision désirée.

Il arrive néanmoins que, pour certaines valeurs de q, les deux valeurs a_1 et a_2 soient très proches, et la méthode peut alors diverger.

CALCUL DES COEFFICIENTS A_{2r}

Les coefficients v_{2r} convergent généralement vers une limite. Pour la détermination de la fonction ce_{2N} , on choisit arbitrairement une limite dans cette suite (Les calculs ont été effectués avec $v_{16} = 0$). La relation AII. 2 permet alors en remontant, de déterminer tous les autres coefficients v_{2N} .

La normation de la fonction nous permet d'écrire

$$1 = 2 A_0^2 + A_2^2 + A_4^2 + A_6^2 + \dots$$

Soit

$$A_0^2 = \frac{1}{2 + \left(\frac{A_2}{A_0}\right)^2 + \left(\frac{A_4}{A_2} \frac{A_2}{A_0}\right)^2 + \dots} = \frac{1}{2 + C_2^2 + C_4^2 + \dots}$$

$$\text{avec } C_2 = \frac{A_2}{A_0} = v_0$$

$$C_4 = \frac{A_4}{A_2} \frac{A_2}{A_0} = v_0 v_2 \dots$$

Les coefficients v_{2r} permettent donc de déterminer $A_0, A_2, A_4, \dots$

Dans le programme, du fait de l'impossibilité de transcrire les variables indicées $V(o), A(o)$, les relations suivantes ont été utilisées.

$$A_{2N} = D (2N + 2)$$

$$v_m = V (m + 2)$$

$$C(2N + 2) = \frac{D(2N+4)}{D(2)}$$

PROGRAMME DE CALCUL

```

DIMENSION A (2), B(10,2), V(20), C(20), D(20)
READ 1, Q, P, II
FORMAT (F 8.4, F 10.6, I3)
AØ(1) = 2. + SQRT (4. + 2. * Q * Q)
AØ(2) = 2. - SQRT (4. + 2. * Q * Q)
M = 2
N = 1
MM = 1
DO 22 I = N, M
  B(I, I) = 0
DO 21 L = 1, 6
  J = 8 - L
  Ø = J
  K = J + 1
  B(J,I) = Q * Q / (16.* Ø * Ø * (Ø-1.) * 2.) / (1.-AØ(I) / (4.* Ø * Ø) - B(K, I))
CONTINUE
B(1, I) = - Q * Q / (2. * (1. - A Ø (I) / 4. - B (2. I))
CONTINUE
IF (AØ(1) - B(1,1)) 24, 23, 23
DIFF = AØ(1) - B(1,1)
GØ TØ 26
IF (B(1,1) - AØ (1)) 61, 25, 25
DIFF = B(1,1) - AØ(1)
IF (AØ (2) - B(1,2)) 28, 27, 27
DIFF = AØ(2) - B(1,2)
GØ TØ 30
IF(B(1,2) - AØ(2))61, 29,29
DIF = B(1,2) - AØ(2)
IF (DIFF - DIF) 31, 31, 33
AØ(1) = (AØ(1) + B(1,1))/2.
DIFF = DIFF/B(1,1)
IF (DIFF) 81, 82, 82
DIFF = - DIFF
IF(DIFF - P) 35, 35, 32
M = 1
N = 1
MN = MM + 1
IF (MM - II) 70, 70, 100
GØ TØ 20

```

```

33  AØ (2) = (AØ(2) + B(1, 2))/2.
    DIF = DIF/B(1,2)
    IF (DIF) 83, 83, 84
83  DIF = - DIF
84  IF (DIF - P) 36, 36, 34
34  M = 2
    N = 2
    MM = MM + 1
    IF(MM - II) 80, 80, 100
80  GØ TØ 20
35  A = Aψ 1.)
    GØ TØ 37
36  A = AØ(2)
37  CONTINUE
    PRINT 2, Q, A
  2  FØRMAT ( /, /, 10x, F8.4, F10.6)
    V(20) = 0
    DØ 40 I = 2,9
    J = 11 - I
    L = 2 * J + 2
    K = 2 * J
    H = K
    V(K) = (- Q/(H* H)/(1.- (A - Q * V(L))/(H*H))
40  CØNTINUE
    V(2) = - Q/(2. * (1.-(A - Q * V(4))/4.))
    SØM = 0
    DØ 42 I = 2,9
    K = 2 * I
    C (K) = 1.
    DØ 41 L = 1,I
    M = 2 * L
    C(K) = V(M) * C(K)
41  CØNTINUE
    SØM = SØM + C(K) * * 2
42  CØNTINUE
    D(2) = SQRT (1./(2. + V(2) * V(2) + SØM))
    D(4) = V(2) * D(2)
    PRINT 4, D(2), D(4)
  4  FØRMAT ( /, /, F 14.8, F 14.8)

```

```

DØ 43  I = 2,9
L = 2 * I
J = L + 2
D(J) = C(L) * D(2)
PRINT 3, D(J)
FØRMAT (F 10.5)
T1 = 0
T2 = 0
DØ 50  I = 1,9
K = 2 * I
S = I
L = K + 2
T1 = T1 + D(K)
T2 = T2 + 4.* S * S * D(L)
CØNTINUE
CØR = T1 * T2
PRINT 3, CØR
DØ 61  N = 1,10
S = N
|
Z = S * 3.1416/10
CE = C.
DØ 60  I = 1,9
K = 2 * I
U = K - 2
CE = CE + D(K) * CØS (U * Z)
CØNTINUE
PRINT 6, Z, CE
FØRMAT (F14.8, F14.8)
CØNTINUE
STØP
END

```


- ANNEXE III -

CALCUL DE $\mu_{n\ell m}$ ET DE CERTAINES INTEGRALESDU TERME CORRECTIF

L'atome de lithium comprend deux électrons de coeur (1s). La fonction d'onde correspondante sera numériquement égale à

$$\begin{aligned}\Phi_{1s} &= 1,910 \exp(-2,4423 r) + 0,701 \exp(-4,5531 r) \\ &= A e^{-\alpha r} + B e^{-\beta r}\end{aligned}$$

Comme $j_0(kr) = \frac{\sin kr}{kr}$, la relation (VIII.10) conduit à

$$\begin{aligned}\mu_{1s}(k_g) &= \left(\frac{4\pi}{\Omega_0}\right)^{1/2} \int_0^\infty r^2 \Phi_{1s} \frac{\sin k_g r}{k_g r} dr \quad \text{avec } \Omega_0 = \frac{a^3}{2} \\ \mu_{1s}(k_g) &= \left(\frac{4\pi}{\Omega_0}\right)^{1/2} \left[\int_0^\infty r^2 A e^{-\alpha r} \frac{\sin k_g r}{k_g r} dr + \int_0^\infty r^2 B e^{-\beta r} \frac{\sin k_g r}{k_g r} dr \right]\end{aligned}$$

En utilisant l'égalité suivante [29]

$$\int_0^\infty x e^{-ax} \sin bx \, dx = \frac{2 ab}{(a^2 + b^2)^2} \quad ; \quad a > 0$$

On en déduit

$$\mu_{1s}(k_g) = \left(\frac{4\pi}{\Omega_0}\right)^{1/2} \left[\frac{2 \alpha A}{(\alpha^2 + k_g^2)^2} + \frac{2 \beta B}{(\beta^2 + k_g^2)^2} \right]$$

En posant

$$k^2 = \ell_1^2 + \ell_2^2 + \ell_3^2$$

$$g^2 = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$$

$$K = \vec{k} \cdot \vec{g} = \ell_1 h_1 + \ell_2 h_2 + \ell_3 h_3$$

$$\mu_{1s}(k_g) = \left(\frac{4\pi}{\Omega_0}\right)^{1/2} \left[\frac{2 \alpha A}{(\alpha^2 + k^2 + g^2 + 2K)^2} + \frac{2 \beta B}{(\beta^2 + k^2 + g^2 + 2K)^2} \right]$$

Dans le terme correctif nous retrouvons des intégrales analogues à celle-ci avec des bornes d'intégration différentes. Elles s'écrivent

$$I = \frac{\alpha a}{2\Omega_0^{1/2}} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \iiint \frac{1}{r} u(r) \exp[-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}] dy dz$$

$$J = -k_g^2 \frac{a}{6\Omega_0^{1/2}} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^* \iiint u^*(r) \exp[i \vec{k}_g \cdot \vec{r}] dy dz$$

avec $u(r) = \phi_{1s}$

$$\exp[i \vec{k}_g \cdot \vec{r}] = \sum_{\ell=0}^{\infty} [4\pi(2\ell+1)]^{1/2} i^\ell j_\ell(kr) Y_{\ell 0}(\theta, \phi)$$

$$\exp[-i \vec{k}_g \cdot \vec{r}] = \sum_{\ell=0}^{\infty} [4\pi(2\ell+1)]^{1/2} i^\ell (-1)^\ell j_\ell(kr) Y_{\ell 0}(\theta, \phi)$$

$$\text{Comme } u_{n\ell m} = Y_{\ell m}(\theta, \phi) \frac{P_{n\ell}}{r}$$

$$I = \frac{\alpha a}{2\Omega_0^{1/2}} \sum_{\ell=0}^{\infty} [4\pi(2\ell+1)]^{1/2} i^\ell (-1)^\ell \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n'\ell'm'} \iiint Y_{\ell m} Y_{\ell'm'} \sin\theta d\theta d\phi \cdot [j_\ell(k_g r) P_{n'\ell'}]_{r=b}$$

$$J = -k_g^2 \frac{a}{6\Omega_0^{1/2}} \sum_{\ell=0}^{\infty} [4\pi(2\ell+1)]^{1/2} i^\ell \sum_{n'\ell'm'} \mu_{n'\ell'm'}^* \iiint Y_{\ell m} Y_{\ell'm'} \sin\theta d\theta d\phi [r j_\ell(k_g r) P_{n'\ell'}]_{r=b}$$

La fonction d'onde du coeur est du type $1s$, d'où

$$I = \frac{\alpha a}{\Omega_0^{1/2}} (\pi)^{1/2} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} [r j_0(k_g r) \phi_{1s}]_{r=b}$$

$$J = -k_g^2 \frac{a}{3\Omega_0^{1/2}} (\pi)^{1/2} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^* [r^2 j_0(k_g r) \phi_{1s}]_{r=b}$$

car

$$\iiint Y_{\ell m} Y_{\ell'm'} \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

$$I = \frac{\alpha a}{\Omega_0^{1/2}} (\pi)^{1/2} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m} \left[r \frac{\sin k_g r}{k_g} \phi_{1s} \right]_{r=b}$$

$$J = -k_g^2 \frac{a}{3\Omega_0^{1/2}} (\pi)^{1/2} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^* \left[r^2 \frac{\sin k_g r}{k_g} \phi_{1s} \right]_{r=b}$$

En fait la correction (IV.4) ne tient pas compte de la forme correcte de la fonction d'onde $1s$, explicitée au début de l'annexe. Il convient d'introduire les deux coefficients α et β et les deux coefficients d'orthogonalisation $\mu_{n\ell m}^{(1)}$ et $\mu_{n\ell m}^{(2)}$.

Ainsi les intégrales correspondant à I et J s'écrivent

$$I = \frac{a}{\Omega_0^{1/2}} (\pi)^{1/2} \left[\alpha A \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(1)} r e^{-\alpha \frac{\sin k_g r}{k_g}} + \beta B \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(2)} r e^{-\beta \frac{\sin k_g r}{k_g}} \right]_{r=b}$$

$$J = -k_g^2 \frac{a}{3\Omega_0^{1/2}} (\pi)^{1/2} \left[A \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(1)} r^2 e^{-\alpha \frac{\sin k_g r}{k_g}} + B \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(2)} r^2 e^{-\beta \frac{\sin k_g r}{k_g}} \right]_{r=b}$$

et la correction totale s'écrira

$$\sum_{k_g} a_{k_g} a_{k_g}^* \left[4k_g^2 \delta_{k_g, k_g'} + a_0 \pi \left\{ \frac{A^2}{2} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(1)*} \mu_{n\ell m}^{(1)} (1 - e^{-2\alpha b}) + \frac{B^2}{2} \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{*(2)} \mu_{n\ell m}^{(2)} (1 - e^{-2\beta b}) \right. \right.$$

$$+ AB \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(2)*} \mu_{n\ell m}^{(1)} (1 - e^{-(\alpha+\beta)b}) \left. \right\} - \frac{a_0 \pi^{1/2}}{\Omega_0^{1/2}} \left\{ \alpha A \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(1)} b e^{-\alpha b \frac{\sin k_g b}{k_g}} \right.$$

$$+ \beta B \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(2)} b e^{-\beta b \frac{\sin k_g b}{k_g}} \left. \right\} - k_g^2 \frac{a_0}{3\Omega_0^{1/2}} \pi^{1/2} \left\{ A \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(1)} b^2 e^{-\alpha b \frac{\sin k_g b}{k_g}} + B \sum_{n\ell m} \mu_{n\ell m}^{(2)} b^2 e^{-\beta b \frac{\sin k_g b}{k_g}} \right\}]$$

b étant le rayon de la cellule sphérique $b = a_0 \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$ et $\Omega_0 = \frac{a_0^3}{2}$.

- ANNEXE IV -

DEVELOPPEMENT EN SERIE DU POTENTIEL CRISTALLIN

Nous voulons écrire le potentiel cristallin sous la forme d'une série

$$V(\vec{r})_{\text{crist}} = \sum_{\vec{g}} v(\vec{g}) \exp(i \vec{g} \cdot \vec{r}) \quad \text{IV. 1}$$

$\vec{g}$ étant un des vecteurs du réseau réciproque tel que

$$\vec{g} = 2\pi (\ell_1 \vec{b}_1 + \ell_2 \vec{b}_2 + \ell_3 \vec{b}_3) \quad \text{IV. 2}$$

Les coefficients $v(\vec{g})$ sont alors donnés par

$$v(\vec{g}) = \frac{1}{N \Omega_0} \int_{\text{crist}} V(\vec{r})_{\text{crist}} \exp(-i \vec{g} \cdot \vec{r}) d\tau \quad \text{IV. 3}$$

Ecrivons que le potentiel cristallin est une superposition des potentiels pour chaque cellule

$$\begin{aligned} V_{\text{crist}}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{v}} V_{\text{at}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{v}}) \\ v(\vec{g}) &= \frac{1}{N \Omega_0} \sum_{\vec{v}} \exp(-i \vec{g} \cdot \vec{R}_{\vec{v}}) \int_{\Omega_0} V_{\text{at}}(\vec{r}) \exp(-i \vec{g} \cdot \vec{r}) d\tau \\ v(\vec{g}) &= \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} V(\vec{r}) \exp(-i \vec{g} \cdot \vec{r}) d\tau \end{aligned} \quad \text{IV. 4}$$

Nous pouvons l'écrire sous la forme développée

$$v(\vec{g}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} v(\vec{r}) \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (-1)^\ell i^\ell j_\ell(gr) \left[\mathcal{P}_\ell(\cos \theta) \mathcal{P}_\ell(\cos \theta_i) + \right. \\ \left. + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta) \mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta_i) \cos m(\phi - \phi_i) \right] d\tau$$

en utilisant les expressions suivantes

$$\exp(-i \vec{g} \cdot \vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (-1)^\ell i^\ell j_\ell(gr) \mathcal{P}_\ell(\cos \theta)$$

θ étant l'angle des vecteurs $\vec{g}$ et $\vec{r}$

$$\mathcal{P}_\ell(\cos \theta) = \mathcal{P}_\ell(\cos \theta) \mathcal{P}_\ell(\cos \theta_i) + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta) \mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta_i) \cos m(\phi - \phi_i)$$

θ_i et ϕ_i étant les coordonnées angulaires de $\vec{g}$

d'où

$$v(\vec{g}) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (-1)^\ell i^\ell \left[\mathcal{P}_\ell(\cos \theta_i) \int r^{n+2} j_\ell dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\pi}^{\pi} \mathcal{P}_\ell(\cos \theta) \sin \theta \right. \\ \left. + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta_i) \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \int r^{n+2} j_\ell dr \int_0^{2\pi} \cos m(\phi - \phi_i) d\phi \int_{-\pi}^{\pi} \mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta) \sin \theta d\theta \right]$$

Le potentiel cellulaire est représenté par une série en puissances de r . Faisons

le changement de variable $x = \cos \theta$, et introduisons $P_0(x) = 1$

$$v(g) = - \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (-1)^\ell i^\ell \left[2\pi \mathcal{P}_\ell(\cos \theta_i) \int r^{n+2} j_\ell dr \int_{-1}^1 \mathcal{P}_\ell(x) \mathcal{P}_0(x) dx \right. \\ \left. + 2 \sum_{m=1}^{\ell} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \mathcal{P}_\ell^m(\cos \theta_i) \int r^{n+2} j_\ell dr \int_{-1}^1 \mathcal{P}_\ell^m(x) \mathcal{P}_0^0(x) dx \left[\frac{1}{m} \sin m \right. \right. \\ \left. \left. (\phi - \phi_i) \right] \right]_{\Omega_0}$$

Comme $\int_{-1}^1 \mathcal{P}_\ell(x) \mathcal{P}_0(x) dx = 2 \delta_{\ell,0}$ on en déduit

$$v(g) = - \frac{4\pi}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} r^{n+2} j_0(gr) dr$$

$$v(g) = - \frac{4\pi}{\Omega_0} \int r^{n+2} \frac{\sin gr}{gr} dr$$

IV. 5

Le potentiel utilisé correspond à la forme "muffin-tin" du potentiel de Seitz ; la cellule de Wigner-Seitz est divisée en deux régions par une sphère. A l'intérieur de celle-ci, on utilise le potentiel de Seitz. Dans la zone comprise entre la sphère extérieure et l'intérieur de la cellule, on utilise un potentiel constant, égal à la valeur moyenne du potentiel de Seitz dans cette région.

Cette valeur est prise égale à $\bar{V} = -0,6496$ Rydbergs.

Le potentiel de Seitz est donné sous forme analytique [42]

$$V(r) = -a r^{-1} + b + cr - dr^2 + er^3 - fr^4 + hr^5 - pr^6 + qr^7$$

$a = 2,92586$	$d = 6,82306$	$h = 0,98854$
$b = 2,70181$	$e = 6,83237$	$p = 0,14795$
$c = 1,67567$	$f = 3,48727$	$q = 0,00912$

L'intégrale IV.5 peut encore s'écrire

$$v(g) = -\frac{4\pi}{\Omega_0 g^{n+3}} \int_{\Omega_0} x^{n+1} \sin x \, dx$$

en faisant le changement de variable $x = gr$

Cette intégrale est de la forme

$$\int x^p \sin x \, dx = \cos x \sum_{v=0}^{p/2} (-1)^{v+1} (p; -1; 2v) x^{p-2v} + \sin x \sum_{v=0}^{\frac{p-1}{2}} (-1)^v (p; -1; 2v+1) x^{p-2v-1}$$

$$\text{avec } (m; 1; v) = \frac{(m+v-1)!}{(m-1)!}$$

$$(m; -d; v) = (m - (v-1)d; d; v)$$

$$(m; -1; v) = (m + (v-1); 1; v)$$

Nous obtenons finalement

$$\begin{aligned} v(g) = -\frac{4\pi}{\Omega_0} \{ & \frac{\cos x}{g^{10}} [ag^8 - bx g^7 + cg^6 (-x^2+2) - dg^5 (-x^3+6x) + eg^4 (-x^4 + 12x^2 - 24) \\ & - fg^3 (-x^5 + 20x^3 - 120x) + hg^2 (-x^6 + 30x^4 - 360x^2 + 720) - pg (-x^7 + 42x^5 \\ & - 840x^3 + 5040x) + q (-x^8 + 56x^6 - 1680x^4 + 20160 x^2 - 40320)] \\ & + \frac{\sin x}{g^{10}} [bg^7 + 2cx g^6 - 3dg^5 (x^2 - 2) + 4e g^4 (x^3 - 6x) - 5fg^3 (x^4 - 12x^2 + 24) \\ & + 6h g^2 (x^5 - 20x^3 + 120) - 7pg (x^6 - 30x^4 + 360x^2 - 720) + 8q (x^7 - 42x^5 + 840x^3 \\ & - 5040x)] \\ & + g^{-10} [-ag^8 - 2cg^6 + 24 eg^4 - 720hg^2 + 40320 q] \} \end{aligned}$$

- Calcul de $v(o)$

$$v(o) = -\frac{4\pi}{3\Omega_0^2} \int_{\Omega_0} r^2 d\tau \quad (\text{approximation sphérique})$$

$$= -\frac{4\pi}{3\Omega_0} 0,1487 a_o^2$$

a_o étant le paramètre du réseau. Dans ces conditions $\Omega_0 = \frac{a^3}{2}$

$$v(o) = -\frac{8\pi}{3a_o} \cdot 0,1487$$

Programme de calcul du terme correctif

DJS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

MAINPGM

DATE 21/06/74

```

0001      C      PROGRAMME PRINCIPAL
0002      DIMENSION X(30),X1(30),MAX(100)
          COMMON AT(204),E1S,U(136),CIN(6,6),REC(6,6),V1(100),VC,
          SBB(204),A,AD,B,C,D,E,F,H,P,Q,PS,DK1,DK2,DK3,LM,
          SVC(68,68),VR(68,68),REP(68,68),SAT(68),E2S,WW(68,68),WT(68,68),
          SFA(2),FB(2),AL(2),BE(2),DV(68,68),DP(68,68)

0003      C      LEC=1
0004      IMP=3

0005      C      LECTURE DE LA VALEUR MINIMALE DE LA MATRICE
          EPS=0.0001

0006      C      LECTURE DES COEFFICIENTS DE LA FONCTION V(R)
0007      A=2.92586
0008      B=2.70181
0009      C=1.67567
0010      D=6.82306
0011      E=6.83237
0012      F=3.48727
0013      H=0.98854
0014      P=0.14795
          Q=0.00912

0015      C      LECTURE DE LA LONGUEUR DE LA MAILLE,DU RAYON,DE L,ENERGIE 1S
0016      AQ=6.5920
0017      RS=3.2107
          F1S=-3.6182

0018      C      LECTURE DES JNDES PLANES
          DO 4 J=1,204,3
0019      I=(J+2)/3
0020      4 READ(LEC,5) AT(J),AT(J+1),AT(J+2),MAX(I)
0021      5 FORMAT(3F5.2,I3)
0022      DO 101 J=1,204,3
0023      I=(J+2)/3
0024      101 WRITE(IMP,5)AT(J),AT(J+1),AT(J+2),MAX(I)

0025      C      LECTURE DES COEFFICIENTS DE LA FONCTION 1S
          FA(1)=1.910
0026      FA(2)=0.
0027      FB(1)=0.
0028      FB(2)=0.701
0029      AL(1)=2.4423
0030      AL(2)=0.
0031      BE(1)=0.
0032      BE(2)=4.5531

0033      C
0034      C      BOUCLAGE SUR LES SYMETRIES
          DO 19 K=1,4
0035      DO 1 I=1,68
0036      DO 1 J=1,68
0037      DV(I,J)=0.
          1 DB(I,J)=0.
0038      IF(K.EQ.1) GO TO 111
0039      IF(K.EQ.2) GO TO 112
0040      IF(K.EQ.3) GO TO 113
0041      7 FORMAT(1H,/,/,/,/, ' POINT DE SYMETRIE GAMMA 1',/,/,/)
0042      8 FORMAT(1H,/,/,/,/, ' POINT DE SYMETRIE LAMBDA 1',/,/,/)
0043      9 FORMAT(1H,/,/,/,/, ' POINT DE SYMETRIE DELTA 1',/,/,/)
0044      WRITE(IMP,10)
0045      10 FORMAT(1H,/,/,/,/, ' POINT DE SYMETRIE SIGMA 1',/,/,/)
0046      GO TO 114

```

DUS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

MAINPGM

DATE 21/06/74

```

0047      111 DK1=0.
0048      DK2=0.
0049      DK3=0.
0050      WRITE(IMP,7)
0051      CALL MU
C      CONSTRUCTION DE LA MATRICE DE CHANGEMENT DE BASE
0052      DO 200 KJ=1,6
0053      200 DV(1,KJ)=1.
0054      DO 201 KJ=7,18
0055      201 DV(2,KJ)=1.
0056      DO 202 KJ=19,26
0057      202 DV(3,KJ)=1.
0058      DO 203 KJ=27,32
0059      203 DV(4,KJ)=1.
0060      DO 204 KJ=33,56
0061      204 DV(5,KJ)=1.
0062      DO 205 KJ=57,68
0063      205 DV(6,KJ)=1.
C      CONSTRUCTION DE LA MATRICE INVERSE
0064      DO 206 KL=1,68
0065      DO 206 KJ=1,68
0066      206 DB(KL,KJ)=DV(KJ,KL)
0067      E2S=0.01696
0068      N=5
0069      M=6
0070      GO TO 115
C
0071      112 DK1=0.25
0072      DK2=0.25
0073      DK3=0.25
0074      WRITE(IMP,8)
0075      CALL MU
C      CONSTRUCTION DE LA MATRICE DE CHANGEMENT DE BASE
0076      DV(1,1)=1.
0077      DV(1,2)=1.
0078      DV(1,3)=1.
0079      DV(2,4)=1.
0080      DV(2,5)=1.
0081      DV(2,6)=1.
0082      DV(3,7)=1.
0083      DV(3,8)=1.
0084      DV(3,9)=1.
0085      DV(4,10)=1.
0086      DV(4,11)=1.
0087      DV(4,12)=1.
0088      DV(4,13)=1.
0089      DV(4,14)=1.
0090      DV(4,15)=1.
0091      DV(5,16)=1.
0092      DV(5,17)=1.
0093      DV(5,18)=1.
0094      DV(6,19)=1.
0095      DV(7,20)=1.
0096      DV(7,21)=1.
0097      DV(7,22)=1.
0098      DV(8,23)=1.
0099      DV(8,24)=1.
0100      DV(8,25)=1.

```

DDS FORTRAN IV 36-N-FO-479 3-5

MAINPGM

DATE 21/06/74

```

0101      DV(9,26)=1.
0102      DV(10,27)=1.
0103      DV(10,28)=1.
0104      DV(10,29)=1.
0105      DV(11,30)=1.
0106      DV(11,32)=1.
0107      DV(11,31)=1.
0108      DV(12,33)=1.
0109      DV(12,34)=1.
0110      DV(12,35)=1.
0111      DV(13,36)=1.
0112      DV(13,40)=1.
0113      DV(13,44)=1.
0114      DV(14,37)=1.
0115      DV(14,38)=1.
0116      DV(14,39)=1.
0117      DV(14,41)=1.
0118      DV(14,42)=1.
0119      DV(14,43)=1.
0120      DV(15,45)=1.
0121      DV(15,46)=1.
0122      DV(15,49)=1.
0123      DV(15,50)=1.
0124      DV(15,54)=1.
0125      DV(15,55)=1.
0126      DV(16,47)=1.
0127      DV(16,48)=1.
0128      DV(16,56)=1.
0129      DV(17,51)=1.
0130      DV(17,52)=1.
0131      DV(17,53)=1.
0132      DV(18,57)=1.
0133      DV(18,58)=1.
0134      DV(18,59)=1.
0135      DV(19,60)=1.
0136      DV(19,61)=1.
0137      DV(19,62)=1.
0138      DV(19,63)=1.
0139      DV(19,64)=1.
0140      DV(19,65)=1.
0141      DV(20,66)=1.
0142      DV(20,67)=1.
0143      DV(20,68)=1.
      C      CONSTRUCTION DE LA MATRICE INVERSE
0144      DO 207 KL=1,68
0145      DO 207 KJ=1,68
0146      207 DB(KL,KJ)=DV(KJ,KL)
0147      E2S=.14728
0148      N=19
0149      M=20
0150      GO TO 115
      C
      113 DK1=0.
0152      DK2=0.50
0153      DK3=0.
0154      WRITE(IMP,9)
0155      CALL MU
      C      CONSTRUCTION DE LA MATRICE DE CHANGEMENT DE BASE

```

0156	DV(1,1)=1.
0157	DV(2,4)=1.
0158	DV(3,2)=1.
0159	DV(3,3)=1.
0160	DV(3,5)=1.
0161	DV(3,6)=1.
0162	DV(4,7)=1.
0163	DV(4,8)=1.
0164	DV(5,9)=1.
0165	DV(5,12)=1.
0166	DV(5,15)=1.
0167	DV(5,18)=1.
0168	DV(4,10)=1.
0169	DV(4,11)=1.
0170	DV(6,13)=1.
0171	DV(6,14)=1.
0172	DV(6,16)=1.
0173	DV(6,17)=1.
0174	DV(7,19)=1.
0175	DV(7,21)=1.
0176	DV(7,22)=1.
0177	DV(7,24)=1.
0178	DV(8,20)=1.
0179	DV(8,23)=1.
0180	DV(8,25)=1.
0181	DV(8,26)=1.
0182	DV(9,27)=1.
0183	DV(10,30)=1.
0184	DV(11,28)=1.
0185	DV(11,29)=1.
0186	DV(11,31)=1.
0187	DV(11,32)=1.
0188	DV(12,33)=1.
0189	DV(12,39)=1.
0190	DV(12,48)=1.
0191	DV(13,34)=1.
0192	DV(13,35)=1.
0193	DV(13,40)=1.
0194	DV(13,41)=1.
0195	DV(13,43)=1.
0196	DV(13,44)=1.
0197	DV(13,49)=1.
0198	DV(13,50)=1.
0199	DV(14,36)=1.
0200	DV(14,45)=1.
0201	DV(14,52)=1.
0202	DV(14,55)=1.
0203	DV(15,37)=1.
0204	DV(15,38)=1.
0205	DV(15,46)=1.
0206	DV(15,47)=1.
0207	DV(15,53)=1.
0208	DV(15,54)=1.
0209	DV(15,51)=1.
0210	DV(15,56)=1.
0211	DV(16,57)=1.
0212	DV(16,58)=1.
0213	DV(16,63)=1.

DDS FJTRAN IV 36°N-FO-479 3-5

MAINPGM

DATE 21/06/74

```

0214          DV(16,64)=1.
0215          DV(17,59)=1.
0216          DV(17,62)=1.
0217          DV(17,65)=1.
0218          DV(17,68)=1.
0219          DV(18,60)=1.
0220          DV(18,61)=1.
0221          DV(18,66)=1.
0222          DV(18,67)=1.
      C      CONSTRUCTION DE LA MATRICE INVERSE
0223          DO 208 KL=1,68
0224          DO 208 KJ=1,68
0225          208 DB(KL,KJ)=DV(KJ,KL)
0226          E2S=.19456
0227          N=17
0228          M=18
0229          GO TO 115
      C
0230          114 DK1=.25
0231          DK2=.25
0232          DK3=.
0233          WRITE(IMP,10)
0234          CALL MU
      C      CONSTRUCTION DE LA MATRICE DE CHANGEMENT DE BASE
0235          DV(1,1)=1.
0236          DV(1,2)=1.
0237          DV(2,3)=1.
0238          DV(2,6)=1.
0239          DV(3,4)=1.
0240          DV(3,5)=1.
0241          DV(4,7)=1.
0242          DV(5,8)=1.
0243          DV(5,9)=1.
0244          DV(5,11)=1.
0245          DV(5,12)=1.
0246          DV(6,10)=1.
0247          DV(6,13)=1.
0248          DV(7,14)=1.
0249          DV(7,15)=1.
0250          DV(7,17)=1.
0251          DV(7,18)=1.
0252          DV(8,16)=1.
0253          DV(9,19)=1.
0254          DV(9,22)=1.
0255          DV(10,20)=1.
0256          DV(10,21)=1.
0257          DV(10,23)=1.
0258          DV(10,24)=1.
0259          DV(11,25)=1.
0260          DV(11,26)=1.
0261          DV(12,27)=1.
0262          DV(12,28)=1.
0263          DV(13,30)=1.
0264          DV(13,31)=1.
0265          DV(14,29)=1.
0266          DV(14,32)=1.
0267          DV(15,33)=1.
0268          DV(15,34)=1.

```

DOS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

MAINPGM

DATE 21/06/74

```

0269      DV(15,42)=1.
0270      DV(15,43)=1.
0271      DV(16,35)=1.
0272      DV(16,44)=1.
0273      DV(17,36)=1.
0274      DV(17,40)=1.
0275      DV(17,49)=1.
0276      DV(17,55)=1.
0277      DV(18,37)=1.
0278      DV(18,39)=1.
0279      DV(18,48)=1.
0280      DV(18,56)=1.
0281      DV(19,38)=1.
0282      DV(19,41)=1.
0283      DV(19,50)=1.
0284      DV(19,54)=1.
0285      DV(20,45)=1.
0286      DV(20,46)=1.
0287      DV(20,52)=1.
0288      DV(20,53)=1.
0289      DV(21,47)=1.
0290      DV(21,51)=1.
0291      DV(22,57)=1.
0292      DV(24,60)=1.
0293      DV(24,63)=1.
0294      DV(26,66)=1.
0295      DV(23,58)=1.
0296      DV(23,59)=1.
0297      DV(23,64)=1.
0298      DV(23,65)=1.
0299      DV(25,61)=1.
0300      DV(25,62)=1.
0301      DV(25,67)=1.
0302      DV(25,68)=1.
C      CONSTRUCTION DE LA MATRICE INVERSE
0303      DO 209 KL=1,68
0304      DO 209 KJ=1,68
0305      209  DB(KL,KJ)=DV(KJ,KL)
0306      E2S=0.10334
0307      N=25
0308      M=26
0309      GO TO 115
C
0310      115  CONTINUE
0311      DO 20 I=1,136,2
0312      20  WRITE(IMP,12) U(I),U(I+1),DK1,DK2,DK3
0313      12  FORMAT (1H ,2F8.4,3F5.2)
0314      CALL W
0315      CALL CALC
0316      WRITE(IMP,210)
0317      210  FJRMAT (1H ,/,/,/,/, ' MATRICE INVERSE',/,/)
0318      DO 212 KJ=1,68
0319      WRITE(IMP,211) DB(KJ,1),DB(KJ,2),DB(KJ,3),DB(KJ,4),DB(KJ,5),
SDB(KJ,6),DB(KJ,7),DB(KJ,8),DB(KJ,9),DB(KJ,10),DB(KJ,11),DB(KJ,12),
SDB(KJ,13),DB(KJ,14),DB(KJ,15),DB(KJ,16),DB(KJ,17),DB(KJ,18),
SDB(KJ,19),DB(KJ,20),DB(KJ,21),DB(KJ,22),DB(KJ,23),DB(KJ,24)
0320      211  FORMAT (1H ,24F3.0)
0321      212  CONTINUE

```

DOS FORTRAN IV 36CN-FO-479 3-5

MAINPGM

DATE 21/06/74

```
0322      CALL REPDIA (M,N)
0323      CALL DIAG (REP,X,X1,N,EPS,M)
0324      CALL CUR (M,N)
0325      RE=0.
0326      CO=0.
0327      DO 300 KJ=1,N
0328      DO 300 KL=1,N
0329          CO=WT(KJ,KL)*X(KJ)*X(KL) +CO
0330      300 RE=VR(KJ,KL)*X(KJ)*X(KL) +RE
0331      VAL=CO/RE
0332      WRITE(IMP,301) RE,CO,VAL
0333      301 FORMAT(1H ,/,/,/,/,/,/,3F14.6)
0334      19 CONTINUE
0335      STOP
0336      END
```

DOS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

MU

DATE 21/06/74

```

0001      SUBROUTINE MU
0002      COMMON AT(204),EIS,U(136),CIN(6,6),REC(6,6),V1(100),VC,
      SBB(204),A,A0,B,C,D,E,F,H,P,Q,RS,DK1,DK2,DK3,LM,
      SVC(68,68),VR(68,68),REP(68,68),SAT(68),E2S,WW(68,68),WT(68,68),
      SFA(2),FB(2),AL(2),BE(2),DV(68,68),DB(68,68)

      C
0003      DO 3 I=1,68
0004      K=3*I-2
0005      J=K+1
0006      L=J+1
0007      DO 2 LL=1,2
0008      AA=FA(LL)
0009      AB=FB(LL)
0010      ALP=AL(LL)
0011      BET=BE(LL)
0012      CA=(6.283/A0)**2.
0013      G=(AT(K)*AT(K)+AT(J)*AT(J)+AT(L)*AT(L))*CA
0014      CAG=CA*(DK1*AT(K)+DK2*AT(J)+DK3*AT(L))
0015      CA=(DK1*DK1+DK2*DK2+DK3*DK3)*CA
0016      UMU=2.*AA*ALP/((ALP*ALP+CA+G+CAG)*(ALP*ALP+CA+G+CAG))
0017      UMU=UMU+2.*AB*BET/((BET*BET+CA+G+CAG)*(BET*BET+CA+G+CAG))
0018      UMU=UMU*SQRT(8.*3.1416/A0**3.)
0019      CIN(1,LL)=UMU
0020      2 CONTINUE
0021      MN=2*I-1
0022      U(MN)=CIN(1,1)
0023      U(MN+1)=CIN(1,2)
0024      3 CONTINUE
0025      RETURN
0026      END

```

DOS FORTRAN IV 36CN-FO-479 3-5

W

DATE 21/06/74

```

0001      SUBROUTINE W
0002      COMMON AT(204),EIS,U(136),CTN(6,6),REC(6,6),V1(100),VC,
      SBB(204),A,AD,B,C,D,E,F,H,P,Q,RS,DK1,DK2,DK3,LM,
      SVC(68,68),VR(68,68),REP(68,68),SAT(68),E2S,WW(68,68),WT(68,68),
      SFA(2),FB(2),AL(2),BE(2),DV(68,68),DB(68,68)
0003      IMP=3
      C      RECHERCHE DES COMBINAISONS D'ONDES
0004      LM=1
0005      DO 102 I=1,204,3
0006      BB(LM)=AT(I)
0007      BB(LM+1)=AT(I+1)
0008      BB(LM+2)=AT(I+2)
0009      G=BB(LM)*BB(LM)+BB(LM+1)*BB(LM+1)+BB(LM+2)*BB(LM+2)
0010      KG=LM-3
0011      IF(KG) 101,101,99
0012      99      DO 100 KB=1,KG,3
0013      GG=BB(KB)*BB(KB)+BB(KB+1)*BB(KB+1)+BB(KB+2)*BB(KB+2)
0014      IF(G-GG) 100,102,100
0015      100      CONTINUE
0016      101      LM=LM+3
0017      102      CONTINUE
0018      WRITE(IMP,115) BB(LM-2),BB(LM-1),BB(LM),LM
0019      DO 105 I=1,204,3
0020      DO 105 J=1,204,3
0021      BB(LM)=AT(I)-AT(J)
0022      BB(LM+1)=AT(I+1)-AT(J+1)
0023      BB(LM+2)=AT(I+2)-AT(J+2)
0024      G=BB(LM)*BB(LM)+BB(LM+1)*BB(LM+1)+BB(LM+2)*BB(LM+2)
0025      IF(G)105,105,112
0026      112      KG=LM-3
0027      DO 103 KB=1,KG,3
0028      GG=BB(KB)*BB(KB)+BB(KB+1)*BB(KB+1)+BB(KB+2)*BB(KB+2)
0029      IF(G-GG) 103,105,103
0030      103      CONTINUE
0031      104      LM=LM+3
0032      105      CONTINUE
0033      WRITE(IMP,115) BB(LM-2),BB(LM-1),BB(LM),LM
0034      115      FORMAT (1H,3F7.3,I4)
      C      CALCUL DES COEFFICIENTS V(G)
0035      LM=(LM-1)/3
0036      DO 8 I=1,LM
0037      N=3*I-2
0038      G=BB(N)*BB(N)+BB(N+1)*BB(N+1)+BB(N+2)*BB(N+2)
0039      G=SQRT(G)*6.2832
0040      IF(G)8,8,113
0041      113      X=G*RS
0042      R=A*G**8.-B*X*G**7.+C*(2.-X**2.)*G**6.-D*(6.*X-X**3.)*G**5.
      S+E*(-X**4.+12.*X**2.-24.)*G**4.-F*(-X**5.+20.*X**3.-120.*X)*G**3.
      S+H*(-X**6.+30.*X**4.-360.*X**2.+720.)*G**2.
      S-P*(-X**7.+42.*X**5.-840.*X**3.+5040.*X)*G
      S+Q*(-X**8.+56.*X**6.-1680.*X**4.+20160.*X**2.-40320.)
0043      R=R*COS(X)
0044      V=B*G**7.+2.*C*X*G**6.-3.*D*(X**2.-2.)*G**5.
      S+4.*E*(X**3.-6.*X)*G**4.-5.*F*(X**4.-12.*X**2.+24.)*G**3.
      S+6.*H*(X**5.-20.*X**3.+120.)*G**2.-7.*P*(X**6.-30.*X**4.
      S+360.*X**2.-720.)*G+8.*Q*(X**7.-42.*X**5.+840.*X**3.-5040.*X)
0045      V=V*SIN(X)
0046      T=-A*G**8.-2.*C*G**6.+24.*E*G**4.-720.*H*G**2.+40320.*Q

```

DOS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

W

DATE 21/06/74

```
0047      V1(I)=-8.*3.1416*(R+T+V)/(G**1C.*AO**3.)
0048      8      CONTINUE
      C      CALCUL DE V(0)
0049      VO=-8.*3.1416*C.1487/(3.*AO)
0050      WRITE (IMP,9)
0051      WRITE (IMP,10) VO,LM
0052      9      FORMAT(1H ,/,/, 'COEFFICIENTS DE FOURIER',/,/)
0053      10     FORMAT (1H , 'V(0)=' ,1F8.4,13)
0054      DO 11 I=1,LM
0055      N=3*I-2
0056      11     WRITE (IMP,12) V1(I),BB(N),BB(N+1),BB(N+2)
0057      12     FORMAT (1H ,1F8.4,3F5.2)
0058      RETURN
0059      END
```

DOS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

CALC

DATE 21/06/74

```

0001      SUBROUTINE CALC
0002      DIMENSION F(6)
0003      COMMON AT(204),EIS,U(136),CIN(6,6),REC(6,6),V1(100),VO,
      S3B(204),A,AO,TAB(9),DK1,DK2,DK3,L4,
      SVC(68,68),VR(68,68),REP(68,68),SAT(68),E2S,WW(68,68),WT(68,68),
      SFA(2),FB(2),AL(2),BE(2),DV(68,68),DB(68,68)
0004      IMP=3
      C      CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE
0005      WRITE (IMP,29)
0006      29  FORMAT (1H,'ELEMENTS DE MATRICE',/,/,)
0007      F(1)=6.
0008      F(2)=12.
0009      F(3)=8.
0010      F(4)=6.
0011      F(5)=24.
0012      F(6)=12.
0013      DO 46 JJ=1,6
0014      IF(JJ-1)60,60,61
0015      60  MAX1=F(JJ)
0016      MIM1=1
0017      GO TO 62
0018      61  JT=JJ-1
0019      MAX1=F(JJ)+MAX1
0020      MIM1=F(JT)+MIM1
0021      MIM2=MIM1-F(JT)
0022      MAX2=MAX1-F(JJ)
0023      62  DO 46 LL=JJ,6
0024      IF(LL-1)80,80,81
0025      80  MAX2=F(LL)
0026      MIM2=1
0027      GO TO 82
0028      81  LT=LL-1
0029      MAX2=MAX2+F(LL)
0030      MIM2=MIM2+F(LT)
0031      82  KP=MIM1
0032      KL=MAX1
0033      KM=MIM2
0034      KN=MAX2
0035      Q=0.
0036      T=0.
0037      W=0.
0038      Y=0.
0039      DO 28 I=KP,KL
0040      DO 28 L=KM,KN
0041      N=2*I-1
0042      M=2*L-1
0043      II=3*I-2
0044      IJ=3*L-2
0045      AA=AT(II)-AT(IJ)
0046      AB=AT(II+1)-AT(IJ+1)
0047      AC=AT(II+2)-AT(IJ+2)
0048      H=U(N)*U(M)+U(N+1)*U(M+1)+U(N+1)*U(M)+U(N)*U(M+1)
0049      Q=EIS*H+Q
0050      W=W+H
0051      IF(N-M)27,50,27
0052      50  Z=(AT(II)+DK1)*(AT(II+1)+DK2)*(AT(II+1)+DK2)
0053      Z=Z+(AT(II+2)+DK3)*(AT(II+2)+DK3)
0054      T=T+Z*6.283/AO

```

DOS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

CALC

DATE 21/06/74

```

0055      WT(I,L)=1.-H
0056      WW(I,L)=T+VO-E1S*H
0057      Y=Y+1.-H
0058      TT=T+VO
0059      27  G=AA*AA+AB*AB+AC*AC
0060      IF(G)70,28,70
0061      70  LQ=3*LM
0062      DO 180 MK=1,LQ,3
0063      F1=BB(MK)*BB(MK)+BB(MK+1)*BB(MK+1)+BB(MK+2)*BB(MK+2)
0064      IF(G-F1)180,200,180
0065      180  CONTINUE
0066      WRITE(IMP,300)
0067      300  FORMAT(1H ,/,/, 'VALEUR DE V(G) NON CALCULEE',/,/)
0068      WRITE(IMP,301) AA,AB,AC
0069      301  FORMAT (1H ,3F5.2)
0070      200  MP=(MK-1)/3+1
0071      QQ=Q-V1(MP)
0072      WW(I,L)=V1(MP)-E1S*H
0073      WT(I,L)=-H
0074      28  CONTINUE
0075      CIN(JJ,LL)=TT-QQ
0076      REC(JJ,LL)=Y-W
0077      EC=T-Q
0078      ER=REC(JJ,LL)
0079      HH=DK1*DK1+DK2*DK2+DK3*DK3
0080      I=3*KP
0081      L=3*KM
0082      WRITE(IMP,30) T,Q,Y,W,HH
0083      30  FORMAT (1H ,5F10.4)
0084      WRITE (IMP,31) EC,ER,AT(I-2),AT(I-1),AT(I),AT(L-2),AT (L-1),AT(L)
0085      31  FORMAT (1H ,2F10.4,5X,6F5.2,/,/)
0086      WRITE (IMP,32) CIN(JJ,LL),REC(JJ,LL)
0087      32  FORMAT(1H ,2F10.4)
0088      46  CONTINUE
0089      RETURN
0090      END

```

DOS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

REPDIA

DATE 21/06/74

```

0001      SUBROUTINE REPDIA (M,N)
0002      COMMON AT(204),EIS,U(136),CIN(6,6),REC(6,6),V1(100),VC,
      SBB(204),A,AD,B,C,D,E,F,H,P,Q,RS,DK1,DK2,DK3,LM,
      SVC(68,68),VR(68,68),REP(68,68),SAT(68),E2S,WW(68,68),WT(68,68),
      SFA(2),FB(2),AL(2),BE(2),DV(68,68),DB(68,68)
C
0003      IMP=3
0004      WRITE(IMP,1)
0005      1  FORMAT(1H ,/,/, 'VALEUR DE L, ENERGIE 2S',/)
0006      WRITE(IMP,2) E2S
0007      2  FORMAT(1H ,F10.6)
0008      DO 15 KJ=1,68
0009      DO 15 KL=1,68
0010      VC(KJ,KL)=0.
0011      VR(KJ,KL)=0.
0012      15  CONTINUE
0013      WRITE(IMP,100) VC(68,68),VR(68,68)
0014      100 FORMAT(1H ,2F8.3)
0015      DO 3 KJ=1,M
0016      DO 13 KL=1,M
0017      DO 23 KR=1,68
0018      DO 33 KT=1,68
0019      VC(KJ,KL)=DV(KJ,KR)*WW(KR,KT)*DB(KT,KL)+VC(KJ,KL)
0020      VR(KJ,KL)=DV(KJ,KR)*WT(KR,KT)*DB(KT,KL)+VR(KJ,KL)
0021      33  CONTINUE
0022      23  CONTINUE
0023      13  CONTINUE
0024      3   CONTINUE
0025      MJ=M+2
0026      WRITE(IMP,4)
0027      4  FORMAT(1H ,/,/, 'MATRICE COMPLETEMENT REDUITE',/)
0028      DO 6 KJ=1,MJ
0029      WRITE(IMP,8) (VC(KJ,KS),KS=1,22)
0030      6  CONTINUE
0031      DO 7 KJ=1,MJ
0032      WRITE(IMP,8) (VR(KJ,KS),KS=1,22)
0033      7  CONTINUE
0034      8  FORMAT (1H ,22F6.2)
0035      DO 9 KJ=1,M
0036      DO 9 KL=1,M
0037      REP(KJ,KL)=VC(KJ,KL)-E2S*VR(KJ,KL)
0038      SAT(KJ)=SAT(KJ)+VR(KJ,KL)
0039      9  CONTINUE
0040      WRITE(IMP,12)
0041      DO 10 KJ=1,M
0042      WRITE(IMP,11) SAT(KJ)
0043      SAT(KJ)=0.
0044      10  CONTINUE
0045      11  FORMAT (1H ,F10.5)
0046      12  FORMAT(1H ,/,/,/, 'ELEMENTS DE RECOUVREMENT',/,/)
0047      RETURN
0048      END

```

DOS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

DIAG

DATE 21/06/74

```

0001      SUBROUTINE DIAG(A,X,KORD,N,EPS,M)
      C
0002      DIMENSION A(68,68),X(30),KORD(30)
0003      IMP=3
0004      NP=M
0005      DO 10 I=1,N
0006      10 KORD(I)=I
0007      DO 2 K=1,N
0008      IF(A(K,K))20,21,21
0009      20 AMAX=-A(K,K)
0010      GO TO 22
0011      21 AMAX=A(K,K)
0012      22 IMAX=K
0013      DO 6 I=K,N
0014      IF(A(K,I))30,31,31
0015      30 T=-A(K,I)
0016      GO TO 33
0017      31 T=A(K,I)
0018      33 IF(T-AMAX)6,6,7
0019      7 AMAX=T
0020      IMAX=I
0021      6 CONTINUE
0022      IF(AMAX-EPS)60,60,61
0023      60 WRITE(IMP,200)
0024      GO TO 54
0025      200 FORMAT (1H ,'MATRICE SINGULIERE')
0026      61 DO 3 I=1,N
0027      T=A(I,K)
0028      A(I,K)=A(I,IMAX)
0029      3 A(I,IMAX)=T
0030      L=KORD(K)
0031      KORD(K)=KORD(IMAX)
0032      KORD(IMAX)=L
0033      DO 2 I=1,N
0034      IF(I-K)8,2,8
0035      8 T=A(I,K)/A(K,K)
0036      DO 41 J=K,NP
0037      41 A(I,J)=A(I,J)-T*A(K,J)
0038      2 CONTINUE
0039      DO 5 I=1,N
0040      K=KORD(I)
0041      5 X(K)=A(I,NP)/A(I,I)
0042      WRITE (IMP,51)
0043      51 FORMAT (1H ,/,/, ' COEFFICIENTS DES ENSEMBLES D,ONDES',/,/)
0044      DO 52 I=1,N
0045      52 WRITE (IMP,53)X(I)
0046      53 FORMAT (1H ,1F14.8)
0047      54 CONTINUE
0048      RETURN
0049      END

```

DOS FORTRAN IV 360N-FO-479 3-5

COR

DATE 21/06/74

```

0001      SUBROUTINE COR(M,N)
0002      C
0003      DIMENSION F(6)
0004      COMMON AT(204),E1S,U(136),CIN(6,6),REC(6,6),V1(100),VC,
0005      SB3(204),A,AD,TAB(9),DK1,DK2,DK3,LM,
0006      SVC(68,68),VR(68,68),REP(68,68),SAT(68),E2S,WW(68,68),WT(68,68),
0007      SFA(2),FB(2),AL(2),BE(2),DV(68,68),DB(68,68)
0008      IMP=3
0009      F(6)=12.
0010      F(5)=24.
0011      F(4)=6.
0012      F(3)=8.
0013      F(2)=12.
0014      F(1)=6.
0015      C=FA(1)
0016      B=FB(2)
0017      ALP=AL(1)
0018      BET=BE(2)
0019      RR=AC*(3./((8.*3.1416)**(1./3.)))
0020      WF1=AO*SQRT(2.*3.1416/AO**3.)
0021      DO 5 KJ=1,68
0022      DO 5 KL=1,68
0023      I=3*KJ-2
0024      J=3*KL-2
0025      LP=2*KJ-1
0026      LQ=2*KL-1
0027      T1=AT(I)-AT(J)
0028      T2=AT(I+1)-AT(J+1)
0029      T3=AT(I+2)-AT(J+2)
0030      P=T1*T1+T2*T2+T3*T3
0031      P=SQRT(P)*6.283/AO
0032      W1=^
0033      W2=^
0034      W3=^
0035      W4=^
0036      XX=RR
0037      Y=SIN(P*XX)
0038      Z=Y*EXP(-BET*XX)
0039      Y=Y*EXP(-ALP*XX)
0040      IF(P)2,5,2
0041      2 W1=W1+Y/P
0042      W2=W2+Z/P
0043      W3=W3+Y*XX/P
0044      W4=W4+Z*XX/P
0045      C
0046      WW(KJ,KL)=-WF1*(ALP*C*U(LP)*W1+BET*B*U(LQ)*W2)
0047      S+AO*3.1416*(C*C*U(LP)*U(LP)*(1.-EXP(-2.*ALP*RR))/2.
0048      S+B*B*U(LQ)**2.*(1.-EXP(-2.*BET*RR))/2.+B*C*U(LP)*U(LQ)*(1.-EXP(
0049      S-(ALP+BET)*RR)))
0050      S-(C*U(LP)*W3+B*U(LQ)*W4)*P*P*WF1/3.
0051      IF(I-J)5,4,5
0052      4 WW(KJ,KL)=WW(KJ,KL)+4.*P*P
0053      5 CONTINUE
0054      C
0055      C
0056      CHANGEMENT DE BASE
0057      DO 14 KJ=1,68
0058      DO 14 KL=1,68
0059      14 WT(KJ,KL)=0.

```

DOS FORTRAN IV 36CN-FO-479 3-5

COR

DATE 21/06/74

```

0048      DO 6 KJ=1,M
0049      DO 6 KL=1,M
0050      DO 6 KR=1,68
0051      DO 6 KT=1,68
0052      WT(KJ,KL)=DV(KJ,KR)*WW(KR,KT)*DB(KT,KL)+WT(KJ,KL)
0053  6      CONTINUE
0054      WRITE(IMP,7)
0055  7      FORMAT(1H ,/,/,/,/, ' ELEMENTS DE LA CORRECTION',/)
0056      DO 9 KJ=1,M
0057      WRITE(IMP,8) WT(KJ,1),WT(KJ,2),WT(KJ,3),WT(KJ,4),WT(KJ,5)
0058      WRITE(IMP,8) WT(KJ,6),WT(KJ,7),WT(KJ,8),WT(KJ,9),WT(KJ,10)
0059      WRITE(IMP,8) WT(KJ,11),WT(KJ,12),WT(KJ,13),WT(KJ,14),WT(KJ,15)
0060      WRITE(IMP,8) WT(KJ,16),WT(KJ,17),WT(KJ,18),WT(KJ,19),WT(KJ,20)
0061      WRITE(IMP,8) WT(KJ,21),WT(KJ,22),WT(KJ,23),WT(KJ,24),WT(KJ,25)
0062      WRITE(IMP,8) WT(KJ,26)
0063  8      FORMAT (1H ,5F10.4)
0064  9      CONTINUE
0065      DO 11 KJ=1,M
0066      SAT(KJ)=0.
0067      DO 10 KL=1,M
0068      SAT(KJ)=SAT(KJ)+WT(KJ,KL)
0069  10     CONTINUE
0070      WRITE (IMP,12) SAT(KJ)
0071  11     CONTINUE
0072  12     FORMAT (1H ,F10.4)
0073      RETURN
0074      END

```


POINT DE SYMETRIE DELTA 1

μ_1	μ_2	$\bar{R}$
0.0548	0.0040	0.0
0.0626	0.0041	0.0
0.0484	0.0038	0.0
0.0548	0.0040	0.0
0.0543	0.0040	0.0
0.0543	0.0040	0.0
0.0431	0.0036	0.0
0.0431	0.0036	0.0
0.0484	0.0038	0.0
0.0386	0.0035	0.0
0.0484	0.0038	0.0
0.0386	0.0035	0.0
0.0386	0.0035	0.0
0.0484	0.0038	0.0
0.0386	0.0035	0.0
0.0484	0.0038	0.0
0.0431	0.0036	0.0
0.0431	0.0036	0.0
0.0386	0.0035	0.0
0.0315	0.0032	0.0
0.0386	0.0035	0.0
0.0315	0.0032	0.0
0.0315	0.0032	0.0
0.0386	0.0035	0.0
0.0315	0.0032	0.0
0.0386	0.0035	0.0
0.0286	0.0031	0.0
0.0286	0.0031	0.0
0.0286	0.0031	0.0
0.0240	0.0029	0.0
0.0343	0.0034	0.0
0.0286	0.0031	0.0
0.0221	0.0028	0.0
0.0189	0.0026	0.0
0.0221	0.0028	0.0
0.0189	0.0026	0.0
0.0240	0.0029	0.0
0.0175	0.0025	0.0
0.0240	0.0029	0.0
0.0175	0.0025	0.0
0.0189	0.0026	0.0
0.0221	0.0028	0.0
0.0189	0.0026	0.0
0.0221	0.0028	0.0
0.0189	0.0026	0.0
0.0221	0.0028	0.0
0.0175	0.0025	0.0
0.0240	0.0029	0.0
0.0175	0.0025	0.0
0.0240	0.0029	0.0
0.0221	0.0028	0.0
0.0189	0.0026	0.0
0.0221	0.0028	0.0
0.0189	0.0026	0.0
0.0175	0.0025	0.0
0.0134	0.0022	0.0
0.0134	0.0022	0.0
0.0175	0.0025	0.0
0.0134	0.0022	0.0
0.0175	0.0025	0.0
0.0153	0.0024	0.0
0.0153	0.0024	0.0
0.0134	0.0022	0.0
0.0175	0.0025	0.0
0.0153	0.0024	0.0
0.0153	0.0024	0.0

POINT DE SYMETRIE SIGMA 1

μ_1	μ_2	$\bar{R}$
0.0531	0.0039	0.25
0.0605	0.0041	0.25
0.0531	0.0039	0.25
0.0605	0.0041	0.25
0.0566	0.0040	0.25
0.0566	0.0040	0.25
0.0419	0.0036	0.25
0.0419	0.0036	0.25
0.0470	0.0038	0.25
0.0419	0.0036	0.25
0.0470	0.0038	0.25
0.0419	0.0036	0.25
0.0396	0.0035	0.25
0.0443	0.0037	0.25
0.0443	0.0037	0.25
0.0499	0.0038	0.25
0.0470	0.0038	0.25
0.0470	0.0038	0.25
0.0357	0.0034	0.25
0.0322	0.0033	0.25
0.0357	0.0034	0.25
0.0322	0.0033	0.25
0.0357	0.0034	0.25
0.0396	0.0035	0.25
0.0357	0.0034	0.25
0.0396	0.0035	0.25
0.0293	0.0032	0.25
0.0293	0.0032	0.25
0.0267	0.0030	0.25
0.0267	0.0030	0.25
0.0322	0.0033	0.25
0.0322	0.0033	0.25
0.0200	0.0027	0.25
0.0185	0.0026	0.25
0.0200	0.0027	0.25
0.0185	0.0026	0.25
0.0216	0.0028	0.25
0.0185	0.0026	0.25
0.0216	0.0028	0.25
0.0185	0.0026	0.25
0.0216	0.0028	0.25
0.0235	0.0029	0.25
0.0216	0.0028	0.25
0.0235	0.0029	0.25
0.0208	0.0027	0.25
0.0225	0.0028	0.25
0.0208	0.0027	0.25
0.0225	0.0028	0.25
0.0200	0.0027	0.25
0.0235	0.0029	0.25
0.0200	0.0027	0.25
0.0235	0.0029	0.25
0.0208	0.0027	0.25
0.0192	0.0026	0.25
0.0208	0.0027	0.25
0.0192	0.0026	0.25
0.0155	0.0024	0.25
0.0136	0.0022	0.25
0.0145	0.0023	0.25
0.0166	0.0025	0.25
0.0145	0.0023	0.25
0.0166	0.0025	0.25
0.0166	0.0025	0.25
0.0166	0.0025	0.25
0.0155	0.0024	0.25
0.0179	0.0026	0.25
0.0145	0.0023	0.25
0.0145	0.0023	0.25

Valeur des coefficients $\mu_{nlm}^{(1)}$ et $\mu_{nlm}^{(2)}$ (suite)

COEFFICIENTS DE FOURIER

$$V(0) = -0.1890 \ 22$$

0.0064	1.00	-0.0	-0.0
0.0044	1.00	-0.0	-1.00
0.0029	1.00	-1.00	-1.00
0.0021	0.0	-0.0	-2.00
0.0008	2.00	-1.00	-1.00
0.0006	2.00	-2.00	-0.0
0.0011	2.00	-1.00	0.0
0.0009	3.00	0.0	0.0
0.0007	3.00	-1.00	-1.00
0.0007	3.00	0.0	-2.00
0.0005	1.00	0.0	-3.00
0.0003	3.00	-1.00	-2.00
0.0004	2.00	2.00	-2.00
0.0005	3.00	0.0	-3.00
0.0004	3.00	-2.00	-2.00
0.0002	1.00	-3.00	-3.00
0.0003	0.0	0.0	-4.00
0.0004	0.0	2.00	-4.00
0.0003	4.00	-2.00	-2.00
0.0002	3.00	-2.00	-3.00
0.0003	4.00	-1.00	-3.00
0.0002	4.00	-4.00	0.0

PROGRAMME DE CALCUL

Les différents éléments de la méthode OPW et le calcul du terme correctif ont été programmé en FORTRAN IV pour un cristal de lithium dont le réseau élémentaire est cubique centré. Les calculs ont été faits sur un ordinateur IBM/360 et demandent une occupation de l'appareil d'environ une heure trente.

Dans cette partie nous allons décrire brièvement l'organisation du programme principal et des différents sous-programmes.

Au départ nous avons choisi six ensembles d'ondes planes, et les soixante huit ondes planes correspondantes sont données. En entrée nous lisons les coefficients de la fonction $V(R)$ du potentiel de Seitz [voir Annexe IV], la longueur de la maille élémentaire ($A_0 = 6,5920$ u.a), du rayon de la cellule sphérique [$R_S = 3,2100$ a.u] la valeur de l'énergie de l'électron du coeur [$E_{1S} = -3,6182$ Ryd] et enfin les coefficients de la fonction $1S$ [voir Annexe III]. Les quatre points de symétrie choisis sont $\Gamma_1, \Lambda_1, \Delta_1, \Sigma_1$. Le programme principal comporte donc quatre boucles, avec à l'intérieur de chacune de ces boucles l'appel des sous-programmes suivants.

- sous-programme MU

Il donne les valeurs de $\mu_{n\ m}^{(1)}$ et $\mu_{n\ m}^{(2)}$ déterminés à partir des équations de l'annexe III et les valeurs du vecteur d'onde dans la zone réduite $\vec{k}_g$.

- sous-programme W

Il permet la détermination des coefficients de Fourier de la fonction potentielle $V(R)$. Dans un premier temps toutes les combinaisons des différents vecteurs d'onde $\vec{k}_g - \vec{k}'_g$ dans la zone réduite sont calculées et stockées, puis les calculs sont effectués. Le tableau de sortie donne les résultats dans l'ordre suivant ; valeur du coefficient de Fourier, puis les trois composantes définissant le vecteur $\vec{k}_g - \vec{k}'_g$.

- sous-programme CALC

Les éléments du déterminant (VIII.3), $WT(L,N)$ et $WW(L,N)$ correspondant respectivement aux éléments énergétiques $H_{\vec{k}}^{\vec{k}'}$, $\vec{k}'_g$ et aux éléments de recouvrement $\vec{k}_{g,t}^{\vec{k}'_{g,t}}$ sont calculés et emmagasinés.

- sous-programme REPDIAG

Ce sous-programme effectue la factorisation du déterminant séculaire construit précédemment

- sous-programme DIAG

Il s'agit maintenant de diagonaliser la matrice obtenue. La matrice la plus complète obtenue étant encore de taille relativement modeste (26 x 26), nous avons employé la méthode du pivot central. Dans le cas où tous les éléments de matrice d'une ligne ou d'une colonne sont inférieurs à une limite fixée EPS (dans nos calculs $EPS = 0,0001$) un signal d'erreur permet de savoir que nous avons alors une matrice singulière.

Ce sous-programme permet le calcul des coefficients des ensembles d'onde $A_{\vec{k}_{g,t}}^{\vec{k}'_{g,t}}$

- sous-programme COR

Les calculs s'achèvent par la détermination de la correction pour l'électron de valence |relation IX.5| dans le cas de l'approximation sphérique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C.M. ANDERSON and H.C. VON BAYER - Am. J Phys. - 39, 914 (1971)
- 2 - P.N. ARGYRES - Phys. Rev. - 154, 2, 410 (1967)
- 3 - P.N. ARGYRES - Int. Jour. Quant. Chem. - 1S, 669 (1967)
- 4 - R.F.W. BADER and P.M. BEDDALL - Chem. Phys. Let. - 8, 1, 29 (1971)
- 5 - R.F.W. BADER and P.M. BADDALL - Jour. Chem. Phys. - 56, 7, 3320 (1972)
- 6 - R.F.W. BADER, P.M. BADDALL and J. PESLAK - Jour. Chem. Phys. - 58, 2, 557 (1973)
- 7 - R.F.W. BADER and P.M. BADDALL - Jour. Am. Chem. Soc. - 95, 2, 305 (1973)
- 8 - M. BORING and E.C. SNOW - Phys. Rev. B - 5, 4, 1221 (1972)
- 9 - M. BORN and K. HUANG - "Dynamical theory of crystal lattices" - Oxofrd (1964)
- 0 - M. BORN and J.R. OPPENHEIMER - Ann. Phys. - 84, 457 (1927)
- 1 - C.J. BRADLEY and D.E. HUGHES - Int. Jour. Quant. Chem. - 15, 687 (1967)
- 2 - J. CALLAWAY - Phys. Rev. - 97, 4, 933 (1955)
- 3 - J. CALLAWAY - Phys. Rev. - 124, 6, 1824 (1961)
- 4 - R. CAMPBELL - "Théorie générale de l'équation de Mathieu" - Masson (1955)
- 5 - W.J. CARR - Phys. Rev. - 106, 3, 414 (1957)
- 6 - T.R. CARRER - Am. Jour. Phys. - 39, 1225 (1971)
- 7 - A.A. COTTEY - Am. Jour. Phys. - 39, 1235 (1971)
- 8 - T.L. COTTRELL and S. PATERSON - Phil. Mag. - 42, 391 (1951)
- 9 - H. EINBINDER - Phys. Rev. - 74, 7, 803 (1948)
- 0 - S.T. EPSTEIN - Jour. Chem. Phys.- 44 , 836 , (1966)
- 1 - S.T. EPSTEIN - Jour. Chem. Phys. - 54, 1845 (1971)
- 2 - H. EYRING, J. WALTER, E. KIMBALL - "Quantum Chemistry" - John Willey (1963) p.355
- 3 - H. EYRING, J. WALTER, E. KIMBALL - "Quantum Chemistry" - John Willey (1963) p.190
- 4 - V. FOCK - Zeit. f. Phys. - 63, 855 (1930)
- 5 - N.O. FOLLAND - Phys. Rev. A - 3, 5, 1535 (1971)
- 6 - A. FRÖMAN and P.O. LÖWDIN - Jour. Phys. Chem. Solids - Pergamon Press - 23, 75 (1962)
- 7 - R. GASPAR - Acta Phys. Acad. Sci. Hung. - 3, 263 (1964)
- 8 - H. GOLDSTEIN - "Mécanique classique" - PUF (1964)
- 9 - W. GRÖBNER, N. HOFREITER - "Integraltafel" - Wien - Springer verlag (1961)
- 0 - HANS, WALDEMAR, STREITWOLF - "Group theory in solid state physics"-Mc Donald London (1971)
- 1 - C. HERRING - Phys. Rev. - 57, 1169 (1940)
- 2 - C. HERRING and A.G. HILL - Phys. Rev. - 58, 132 (1940)
- 3 - J.O. HIRSCHFELDER and C.A. COULSON - Jour. Chem. Phys. - 36, 4, 941 (1962)
- 4 - D.W. JEPSEN and J.O. HIRSCHFELDER - Jour. Chem. Phys. - 32, 5, 1323 (1960)
- 5 - J. KILLINGBECK - Am. Jour. Phys. - 38, 5, 590 (1970)
- 6 - J. KILLINGBECK - Jour. Phys. C - 3, 23 (1970)
- 7 - W. KOHN and L.J. SHAM - Phys. Rev. - 140, A 1133 (1965)

- 38 - W. KOHN and L.J. SHAM - Phys. Rev. - 137, A 1697 (1965)
- 39 - W. KOLOS - Adv. Quant. Chem. - 5, 99, (1970)
- 40 - R. de L. KRONIG and W.G. PENNEY - Proc. Roy. Soc. - 130, 499 (1931)
- 41 - Mc LACHLAN - "Theory and Application of Mathieu functions" - Oxford Clarendon Press (1951)
- 42 - E. LAFON and C. LIN - Phys. Rev. - 152, 2, 579 (1966)
- 43 - L. LANDAU et E. LIFCHITZ - "Mécanique" - Editions MIR (1969) p.35
- 44 - D.A. LIBERMAN - Phys. Rev. - 171, 1, 1, (1968)
- 45 - W. LICHTEN - Jour. Chem. Phys. - 22, 1278 (1954)
- 46 - P.O. LÖWDIN - Jour. Molec. Spectr. - 3, 46 (1959)
- 47 - N.H. MARCH - Phys. Rev. - 110, 3, 604 (1958)
- 48 - P.M. MARCUS, J.F. JANAK, A.R. WILLIAMS - "Computational Methods in Band Theory" - Plenum Press - New-York, London (1971)
- 49 - A.V. MATVENKO - Jour. Phys. B - 6, L316 (1973)
- 50 - Y. MUDA - Jour. Phys. Soc. Japan - 31, 5, 1329 (1971)
- 51 - R.H. PARMENTER - Phys. Rev - 86, 552, (1952)
- 52 - R.L. PEIERLS - "Quantum Theory of Solids" - Oxford Clarendon Press - (1965) p.101
- 53 - A. ROTHWART - Phys. Letters - 29 A, 3, 154 (1969)
- 54 - W. RUDGE - Ph. D. Thesis - Cambridge, Massachussetts 02139 - May 1968
- 55 - C.J.H. SCHUTTE - Quat. Rev. Chem. Soc. - 25, 3, 393 (1971)
- 56 - F. SEITZ - "Modern Theory of Solids" - Mc Graw Hill (1940) p.308
- 57 - L.J. SHAM - Phys. Rev. A - 1, 3, 969 (1970)
- 58 - J.C. SLATER - Jour. Chem. Phys. - 1, 687 (1933)
- 59 - J.C. SLATER - "Quantum Theory of Molecules and Solids" - Vol.I - McGraw Hill (1963) p.9
- 60 - J.C. SLATER - "Theory of Molecules and Solids" - Vol.III - Mc Graw Hill (1967) p.236
- 61 - J.C. SLATER - Phys. Rev. - 81, 385 (1951)
- 62 - J.C. SLATER, T.M. WILSON and J.H. WOOD - Phys. Rev. - 179, 1, 28 (1969)
- 63 - J.C. SLATER and H.H. WOOD - Int. Jour. Quant. Chem. - 4, 3 (1971)
- 64 - J.C. SLATER - Jour. Chem. Phys. - 57, 6, 2389 (1972)
- 65 - J.C. SLATER - "Quantum theory of Molecules and Solids" - Vol.II - Mc Graw Hill (1965)p.13
- 66 - J.C. SLATER - Int. Jour. Quant. Chem. - IIIS, 727 (1970)
- 67 - B.Y. TONG - Phys. Rev. A - 4, 4, 1375 (1971)
- 68 - E. WEISLINGER et G. OLIVIER - Int. Jour. Quant. Chem. - 8S (1974)
- 69 - E. WEISLINGER et G. OLIVIER
- 70 - T.M. WILSON, J.H. WOOD and J.C. SLATER - Phys. Rev. A - 2, 3, 620 (1970)
- 71 - T.O. WOODRUFF - Solid State Physics - 4, 367 (1957).

Bibliographie complémentaire concernant le
théorème du viriel

- 72 - S. ALBEVERIO - Ann. Phys. - 71, 167 (1972)
- 73 - R.F.W. BADER and A.D. BANDRAUK - Jour. Chem. Phys. - 49, 4, 1653 (1968)
- 74 - R. BAUER - Phys. Lett. - A45, 197 (1973)
- 75 - T. BERLIN - Jour. Chem. Phys. - 19, 2, 208 (1951)
- 76 - M. BERRONDO and O. GOSCINSKI - Phys. Rev. - 184, 10 (1969)
- 77 - S. BONAZZOLA - Astrophys. Jour. - 182, 335 (1973)
- 78 - R.F. BORKMAN and R.G. PARR - Jour. Chem. Phys. - 48, 1116 (1968)
- 79 - R.T. BROWN - Jour. Chem. Phys. - 48, 10, 4698 (1968)
- 80 - W. BYERS BROWN - Jour. Chem. Phys. - 44, 2 (1966)
- 81 - W.J. CARR and A.A. MARADUDIN - Phys. Rev. - 133, 2A, 371 (1964)
- 82 - J.C.Y. CHEN - Jour. Chem. Phys. - 40, 3, 615 (1964)
- 83 - R.J.E. CLAUSIUS - C. R. Acad. Sci. Paris - 70, 1314 (1870)
- 84 - R.J.E. CLAUSIUS - C. R. Acad. Sci. Paris - 75, 912 (1872)
- 85 - W.L. CLINTON - Jour. Chem. Phys. - 33, 6, 1603 (1960)
- 86 - C.A. COULSON and R.P. BELL - Trans. Faraday Soc. - 41, 141 (1945)
- 87 - B.M. DEB, - Rev. Mod. Phys. - 45, 22, (1973)
- 88 - S.T. EPSTEIN and J.O. HIRSCHFELDER - Phys. Rev. - 123, 1495 (1961)
- 89 - J.H. EPSTEIN and S.T. EPSTEIN - Amer. Jour. Phys. - 30, 266 (1962)
- 90 - A.A. FROST and P.G. LYKOS - Jour. Chem. Phys. - 25, 1299 (1956)
- 91 - J.P. GALLINAR - Amer. Jour. Phys. - 39, 836 (1971)
- 92 - M. HEATON and B.L. MOISEVITSCH - Jour. Phys. - B4, 332 (1971)
- 93 - E.C. HERRMANN - Chem. Phys. Lett. - 1, 253 (1967)
- 94 - J.O. HIRSCHFELDER and J.F. KINCAID - Phys. Rev. - 52, 658 (1937)
- 95 - J.O. HIRSCHFELDER - Jour. Chem. Phys. - 33, 1462 (1960)
- 96 - A.C. HURLEY - Jour. Chem. Phys. - 37, 449 (1962)
- 97 - A.C. HURLEY - Proc. Roy. Soc. - A226, 170 (1954)
- 98 - A.C. HURLEY and V.W. MASLEN - Jour. Chem. Phys. - 34, 1919 (1961)
- 99 - J. KATRIEL and G.A. ADAM - Jour. Phys. - B5, 1 (1972)
- 100 - D.C. KELLY - Amer. Jour. Phys. - 31, 827 (1963)
- 101 - G. KNORR - Amer. Jour. Phys. - 38, 433 (1970)
- 102 - W. KOHN - Phys. Rev. - 71, 9, 635 (1947)
- 103 - R. LANDSHOFF - Phys. Rev. - 59, 906 (1941)
- 104 - B.J. LAURENZI and D.D. FITTS - Jour. Chem. Phys. - 43, 317 (1965)
- 105 - A.D.McLEAN - Jour. Chem. Phys. - 40, 10, 2774 (1964)
- 106 - A.G.McLELLAN - Amer. Jour. Phys. - 42, 239 (1974)
- 107 - D.J.Mc NAUGHTON and V.H. SMITH Jr., Int. Jour. Quant. Chem. - IVS, 775 (1970)

- 108 - J.D.G. Mc WHIRTER and B.L. MOISEWITSCH - Jour. Phys. - B5, 1439 (1972)
- 109 - K. MANSIKKA and F. BYSTRAND - Jour. Phys. Chem. Solids - 27, 1073 (1966)
- 110 - N.H. MARCH - Phys. Rev. - 92, 481 (1953)
- 111 - A. MAZZIOTTI, R.G. PARR and G. SIMONS - Jour. Chem. Phys. - 59, 939 (1973)
- 112 - E.A. MILNE - Phil. Mag. - 50, 409 (1925)
- 113 - B. NELANDER - Jour. Chem. Phys. - 51, 469 (1969)
- 114 - D. PANDRES Jr. - Phys. Rev. - 131, 886 (1963)
- 115 - R.G. PARR, R.F. BORKMANN and M.T. MARRON - Jour. Chem. Phys. - 48, 1425 (1968)
- 116 - R.G. PARR and J.E. BROWN - Jour. Chem. Phys. - 49, 4849 (1968)
- 117 - P.D. ROBINSON - Proc. Roy. Soc. - A283, 229 (1965)
- 118 - M.E. ROSE and T.A. WELTON - Phys. Rev. - 86, 432 (1952)
- 119 - M. ROSS - Phys. Rev. - 179, 612 (1969)
- 120 - R.M. SCHECTMAN and R.H. GOOD Jr. - Amer. Jour. Phys. - 25, 219 (1956)
- 121 - H.H. SCHMIDTKE - ~~Theor.~~ Chim. Acta - 8, 376 (1967)
- 122 - K. SCHWARZ - Phys. Rev. B - 5, 7, 2466 (1972)
- 123 - R.H. SCHWENDEMAN - Jour. Chem. Phys. - 44, 556 (1966)
- 124 - G. SIMOUS and J.L. NOVICK - Jour. Phys. Chem. - 78, 10, 989 (1974)
- 125 - J. THORHALLSON and D.P. CHONG - Chem. Phys. Lett. - 4, 6, 405 (1969)
- 126 - Y. VILLARCEAU - C.R. Acad. Sci. Paris - 75, 232 (1872)
- 127 - J. WEIDMANN - Bull. Amer. Math. Soc. - 73, 452 (1967)

NOM DE L'ETUDIANT : OLIVIER Gabriel

NATURE DE LA THESE: DOCTORAT d'Etat ès Sciences

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, 1^e 27 Septembre 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I


J.R. HELLUY



